VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



ДЖОЗАЙЯ ВИЛЛАРД ГИББС

ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

МОСКВА 1982

УДК 536

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»
Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ.

П. Л. Капица (председатель),
И. Е. Дзялошинский (заместитель председателя),
А. Ю. Ишлинский, *С. П. Капица*, *Б. М. Кедров*,
И. Л. Кнунянц, *А. Н. Колмогоров*, *С. Р. Микулинский*,
А. А. Михайлов, *Л. С. Полак*, *Я. А. Смородинский*, *В. А. Энгельгардт*,
А. Л. Яншин

Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.

Издание научных трудов американского физика Дж. В. Гиббса, создателя современной термодинамики и статистической механики, включает его основополагающую работу «О равновесии гетерогенных веществ» вместе с двумя другими статьями по термодинамике, а также монографию «Основные принципы статистической механики».

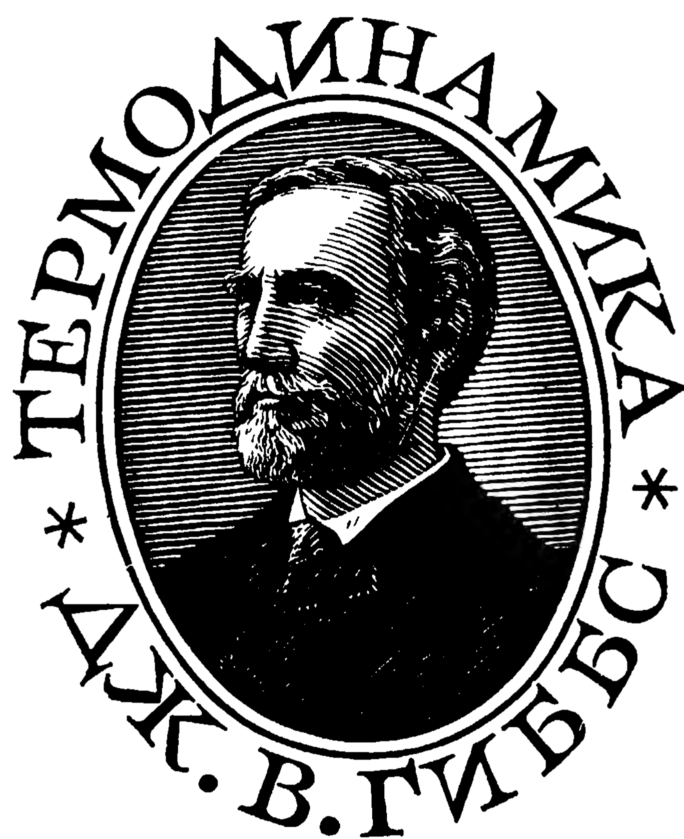
Книга рассчитана на физиков, химиков, физикохимиков и историков **науки.**

Ответственный редактор
Д. Н. Зубарев

Составитель
У. И. Франкфурт

Г $\frac{1704060000-443}{055(02)-82}$ 32—82, кн. 2

© Издательство «Наука», 1982 г.


ТЕРМОДИНАМИКА
* ДЖ. В. ГИББС *

ОТ РЕДАКЦИИ

Джозайя Виллард Гиббс (1839—1903) — американский физик-теоретик — был выдающимся представителем теоретического естествознания XIX и начала XX в. Его трудами здание классической термодинамики было доведено до современного уровня, а также была создана новая наука — статистическая механика. Метод термодинамических потенциалов, с исчерпывающей полнотой развитый Гиббсом, составляет основу современной термодинамики и физической химии. Метод статистических ансамблей Гиббса является фундаментом статистической механики, на котором основан весь современный прогресс этой науки. Труды Гиббса не только имеют непреходящую ценность как выдающийся памятник естествознания, но и сохранили свою актуальность до настоящего времени. Знакомство с ними необходимо для каждого, желающего изучить по первоисточнику глубокие основы термодинамики и статистической механики. Они представляют интерес для многочисленных кругов читателей: физиков, химиков, физикохимиков как неиссякающий источник идей.

Русский перевод термодинамических работ Гиббса был издан в 1950 г. (Дж. В. Гиббс. Термодинамические работы/Под ред. В. К. Семенченко. М.; Л.: Гостехиздат, 1950), а его монография «Основные принципы статистической механики» — в 1946 г. (Дж. В. Гиббс. Основные принципы статистической механики/Пер. К. В. Никольского. М.; Л.: Гостехиздат, 1946) и давно уже стали библиографической редкостью. Поэтому редакционная коллегия серии «Классики науки» сочла необходимым издать основные научные труды Гиббса, причем все переводы сделать заново.

Наиболее полное собрание сочинений Гиббса было издано в США в 1928 г. в двух томах [1]. Это издание затем было повторено в 1931 и 1948 гг. без изменений. Первый том содержал термодинамические работы, а второй — монографию «Основные принципы статистической механики», работы по механике, векторному анализу и электромагнитной теории света.

В предлагаемое читателю издание включены из первого тома основные термодинамические работы Гиббса: «Графические методы в термодинамике жидкостей», «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» и «О равновесии гетерогенных веществ», а из второго тома — «Основные принципы статистической механики».

В 1936 г. были изданы двухтомные комментарии к научным трудам Гиббса [2]. Они были использованы редактором и переводчиками при составлении

[1] The collected works of J. Willard Gibbs: In two volumes. N. Y. etc.: Longmans, Green and Co., 1928.

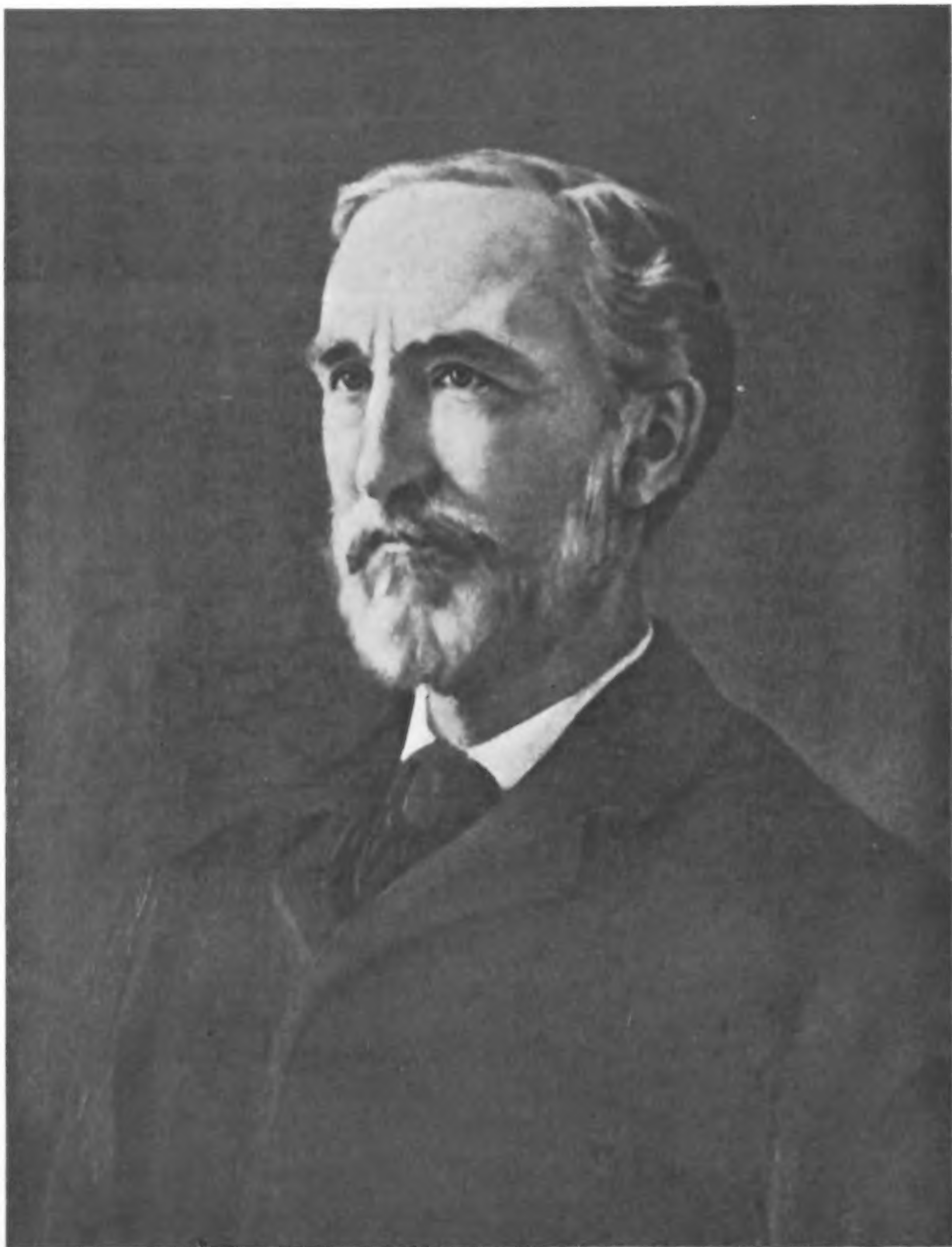
[2] A commentary on the scientific writings of J. Willard Gibbs: In two volumes/Ed. by F. G. Donnan and Arthur Haas. New Haven: Yale Univ. Press, 1936 (перечень статей см. в библиографии в Приложении к наст. кн.).

комментариев к тексту настоящего издания, помещенных в Приложении. Там же даны биографический очерк о Гиббсе, написанный У. И. Франкфуртом, и статья о научном творчестве Гиббса Д. Н. Зубарева, а также библиография.

Переводы термодинамических работ выполнены В. Г. Панкратовым, а «Основных принципов статистической механики» — М. Ю. Новиковым, которые приняли участие и в составлении комментариев.

Цифрами в квадратных скобках отмечены места в основном тексте, к которым относятся примечания редактора, помещенные в Приложении. Слова в основном тексте, заключенные в квадратные скобки, введены при переводе для большей ясности.

Д. Н. Зубарев



J. Willard Gibbs

I. ТЕРМОДИНАМИКА

ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ЖИДКОСТЕЙ [1]

Хотя геометрические представления различных положений термодинамики жидкостей [2], вообще говоря, применяются и сослужили хорошую службу для распространения в этой науке ясных представлений, все же они не получили того распространения, которое соответствовало бы разнообразию и общности их возможных применений. Действительно, что касается общего графического метода, с помощью которого можно изображать сразу все термодинамические свойства рассматриваемой жидкости при обратимых процессах и который одинаково пригоден как для иллюстрации общих теорем, так и для численного решения конкретных задач, то обычная, если не всеобщая практика состоит в использовании диаграмм, на которых по осям декартовых координат откладываются объем и давление. Цель этой статьи — привлечь внимание к некоторым диаграммам другого типа, которые предоставляют графическим методам столь же широкие возможности применения, как и обычные диаграммы, но которые предпочтительнее во многих случаях в отношении ясности или удобства применения.

ВЕЛИЧИНЫ И СООТНОШЕНИЯ, КОТОРЫЕ БУДУТ ИЗОБРАЖАТЬСЯ НА ДИАГРАММАХ [1]

Мы рассмотрим следующие величины: v — объем, p — давление, t — температура (абсолютная), ε — энергия, η — энтропия данного тела в некотором состоянии, а также W — работа, совершаемая телом при переходе из одного состояния в другое, и H — тепло, получаемое телом при этом переходе [3]. Эти величины подчиняются соотношениям, выражаемым следующими

---

[1] Graphical methods in the thermodynamics of fluids.— Trans. Connect. Acad., 1873, II, April-May, p. 309—342.

[2] Здесь и далее английский термин «fluid», означающий текучую среду, т. е. газ или жидкость, мы переводим как «жидкость».— *Примеч. ред.*

[3] Работа, производимая над телом, должна, как обычно, рассматриваться как отрицательное количество работы, совершаемой телом, а тепло, отдаваемое телом,— как отрицательное количество тепла, получаемого им.

Принимается без доказательства, что температура по всему телу одна и та же и что давление (или сила расширения) имеет одну и ту же величину во всех точках тела и для всех направлений. Необходимо отметить, что эти предположения исключают необратимые процессы, но не полностью исключают твердые тела, хотя условие равенства давлений по всем направлениям очень сужает число случаев, когда твердые тела входят в сферу рассмотрения.

дифференциальными уравнениями [4]:

$$dW = \alpha p dv, \quad (a) \qquad d\varepsilon = \beta dH - dW, \quad (b) \qquad d\eta = dH/t, \quad (c)$$

где α и β являются постоянными, зависящими от единиц, в которых измеряются v, p, W и H. Мы можем принять выбор единиц [5] таким, что $\alpha = 1$ и $\beta = 1$, и записать эти уравнения в более простом виде

$$d\varepsilon = dH - dW, \tag{1}$$

$$dW = p dv, \tag{2}$$

$$dH = t d\eta. \tag{3}$$

Исключая dW и dH, получим

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv. \tag{4}$$

Величины v, p, t, ε и η определены, если задано состояние тела, и поэтому их можно назвать *функциями состояния тела*. Состояние тела в том смысле, в котором этот термин применяется в термодинамике жидкостей, допускает существование двух независимых вариаций, так что между пятью величинами v, p, t, ε и η существуют соотношения, выражаемые тремя конечными уравнениями, которые для разных веществ, вообще говоря, различны, но никогда не противоречат дифференциальному уравнению (4). Уравнение (4), очевидно, означает, что если ε выражена как функция v и η, то частные производные этой функции по v и η будут равны соответственно — p и t [6].

С другой стороны, W и H не являются функциями состояния тела (или функциями любой из величин v, p, t, ε и η), но определяются целым рядом состояний, через которые оно по предположению проходит.

---

[4] Уравнение (a) можно вывести из простых механических соображений. Уравнения (b) и (c) можно рассматривать как определения энергии и энтропии любого состояния тела, или, точнее, как определения дифференциалов $d\varepsilon$ и $d\eta$. То, что существуют функции состояния тела, дифференциалы которых удовлетворяют этим уравнениям, можно легко вывести из первого и второго законов термодинамики. Следует заметить, что термин *энтропия* применяется здесь в согласии с первоначальным предложением Клаузиуса, а не в том смысле, в котором он после этого употреблялся профессором Тейтом и др. Эта же величина названа профессором Рэнкином *термодинамической функцией*. См. *Clausius R.* Abhandlungen über der mechanische Wärmetheorie. Braunschweig, 1864, Abhandl. IX, § 14 или Ann. Phys., 1865, **125**, S. 390; *Rankine W. J.*— Phil. Trans., 1863, **144**, p. 126.

[5] Например, можно выбрать за единицу объема куб с ребром, равным единице длины; за единицу давления — единицу силы, действующей на квадрат единицы длины; за единицу работы — единицу силы, действующей на протяжении единицы длины, и за единицу тепла — тепловой эквивалент единицы работы. При этом единицы длины и силы остаются произвольными, так же как и единица температуры.

[6] Уравнение, которое выражает ε через η и v, или в общем случае любое конечное уравнение, связывающее ε, η и v, для определенного количества любой жидкости, может рассматриваться как фундаментальное термодинамическое уравнение этой жидкости, так как из него с помощью уравнений (2)—(4) можно вывести все термодинамические свойства жидкости (пока речь идет об обратимых процессах). Действительно, фундаментальное уравнение вместе с уравнением (4) дают три соотношения, существующие между v, p, t, ε и η, и если известны эти соотношения, то уравнения (2) и (3) дают работу W и теплоту H для любого изменения состояния жидкости.

ОСНОВНАЯ ИДЕЯ И ОБЩИЕ СВОЙСТВА ДИАГРАММ

Если каждому отдельному состоянию, в котором может находиться тело, мы теперь сопоставим определенную точку на плоскости непрерывным образом, так что бесконечно мало отличающимся состояниям соответствуют точки, расположенные бесконечно близко друг от друга [7], то точки, соответствующие состояниям с одним и тем же объемом, образуют линии, которые можно назвать *линиями равного объема*. Различные линии отличаются численными значениями объема (например, линии объема 10, 20, 30, ...). Таким же образом можно представить себе *линии равного давления*, *равной температуры*, *равной энергии* и *равной энтропии*. Эти линии можно также назвать *изохорическими*, *изобарическими*, *изотермическими*, *изоэнергетическими*, *изоэнтропическими* [8], причем, если необходимо, эти слова могут использоваться как существительные [2].

Предположим, что тело изменяет свое состояние. Тогда точки, соответствующие состояниям, через которые проходит тело, образуют кривую, которую мы можем назвать *путем* тела. Понятие пути должно включать в себя представление о направлении, чтобы учесть последовательность, в которой тело проходит через ряд состояний. С каждым таким изменением состояния связано, вообще говоря, некоторое количество совершаемой работы W и получаемого телом тепла H, которые мы можем назвать *работой* и *теплотой пути* [9]. Значения этих величин можно вычислить из уравнений (2) и (3)

$$dW = p\,dv,$$

$$dH = t\,d\eta,$$

а именно

$$W = \int p\,dv, \tag{5}$$

$$H = \int t\,d\eta. \tag{6}$$

Интегрирование производится от начала до конца траектории. Если направление траектории меняется на обратное, то W и H изменяют знаки, оставаясь теми же самыми по абсолютной величине.

---

[7] Метод, обычно применяемый в руководствах по термодинамике, в котором прямоугольные координаты точки полагаются пропорциональными объему и давлению тела, может служить одним из примеров такого соответствия.

[8] Эти линии обычно называются так, как их назвал Рэнкин,— *адиабатическими*. Если, однако, мы последуем предложению Клаузиуса и назовем *энтропией* ту величину, которую Рэнкин называл *термодинамической функцией*, то представляется естественным сделать еще один шаг и назвать линии, характеризующиеся постоянными значениями этой величины, *изоэнтропическими*.

[9] Для краткости будет удобнее применять язык, который приписывает диаграммам свойства, принадлежащие изображаемым ими состояниям тела. Таким образом, если мы говорим об объеме или температуре точки на диаграмме либо о работе или теплоте линии вместо того, чтобы говорить об объеме или температуре тела в состоянии, соответствующем этой точке, либо о работе, совершаемой телом, и теплоте, поглощаемой телом при прохождении через состояния, соответствующие точкам линии, то это не должно приводить к двусмысленности. Подобным же образом мы можем говорить, что тело движется по диаграмме вдоль кривой, вместо того, чтобы сказать, что тело проходит последовательность состояний, изображаемых этой кривой.

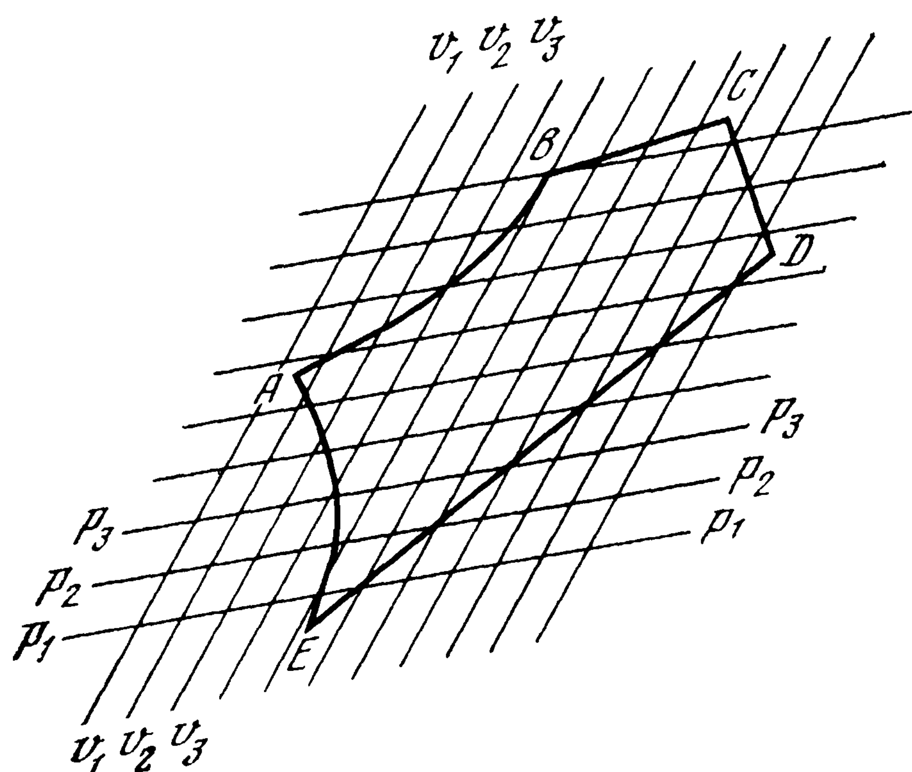


Рис. 1

Если изменения состояния тела образуют цикл, т. е. если конечное состояние то же самое, что и начальное, то путь становится *замкнутым контуром*, а совершаемая работа равна поглощаемому теплу, что можно видеть из уравнения (1), которое в этом случае после интегрирования дает $0 = H - W$.

Замкнутый контур будет охватывать некоторую площадь, которую мы можем считать положительной или отрицательной в зависимости от направления обхода по ограничивающей ее кривой. Направление обхода, для которого значение площади должно быть положительным, разумеется, произвольно. Другими словами, если x и y — декартовы координаты, то мы можем определить площадь или как $\int y dx$, или как $\int x dy$.

Если некоторая площадь разделена на любое число частей, то работа, совершаемая на контуре, охватывающем всю площадь, равна сумме работ, совершаемых на всех контурах, ограничивающих отдельные ее участки. Это видно из того, что работа, совершаемая на каждой из линий, разделяющих отдельные площади, встречается дважды, причем с противоположными знаками, в сумме работ, производимых на контурах, ограничивающих отдельные участки площади. Также и тепло, поглощаемое на контуре, ограничивающем всю площадь, равно сумме количеств тепла, поглощаемых на всех контурах, ограничивающих отдельные участки площади [10].

Если все размеры контура бесконечно малы, то отношение охватываемой площади к работе или теплоте контура не зависит от формы контура и направления, в котором он описан, и изменяется только при изменении его положения на диаграмме. Тот факт, что это отношение не зависит от направления, в котором описан контур, очевиден из соображения, что изменение направления просто меняет знак обоих членов отношения. Чтобы доказать, что это отношение не зависит от формы контура, предположим, что площадь $ABCDE$ (рис. 1) разделена бесконечным числом изохор v_1v_1, v_2v_2, . . ., отличающихся друг от друга на один и тот же объем dv, и бесконечным числом изобар p_1p_1, p_2p_2, . . ., отличающихся друг от друга на одну и ту же величину давления dp. Так как вся фигура бесконечно мала, то из принципа непрерывности следует, что отношение площади одного из маленьких четырехугольников, на которые разбита вся фигура, к работе, совершаемой при его обходе, приблизительно одно и то же для всех четырехугольников.

---

[10] Благодаря понятию о положительных или отрицательных площадях, в подобных утверждениях не обязательно явно указывать направление обхода контура. Действительно, направления контуров определяются знаками площадей, а знаки отдельных частей площади должны быть теми же, что и знак всей площади, из которой они образованы.

Следовательно, отношение площади фигуры, состоящей из всех полных четырехугольников, попавших внутрь данного контура, к работе, совершаемой при обходе этой фигуры, будет таким же, и мы обозначим это отношение через γ. Но площадь этой фигуры приблизительно равна площади первоначально заданного контура, и работа, совершаемая при обходе этой фигуры, приблизительно равна работе, совершаемой при обходе данного контура (уравнение (5)). Следовательно, отношение площади данного контура к работе, производимой на этом контуре, или к поглощаемому теплу равно γ, причем эта величина не зависит от формы контура.

Представим себе теперь, что система равноотстоящих изохор и изобар, о которых мы только что говорили, покрывает всю диаграмму. При этом работа, совершаемая при обходе одного из маленьких четырехугольников в таком направлении, что сначала увеличивается давление, а потом объем, будет в любой части диаграммы постоянной — она будет равна произведению изменения объема на изменение давления $dv \cdot dp$. Это легко показать, применив уравнение (2) последовательно к каждой стороне четырехугольника. Но площадь отдельного четырехугольника, которую в пределах бесконечно малого контура можно считать постоянной, может быть различной для разных частей диаграммы и будет пропорциональна величине γ, которая равна этой площади, деленной на $dvdp$.

Аналогичным образом, если мы представим себе системы изоэнтроп и изотерм, построенных на диаграмме через равные промежутки $d\eta$ и dt, то тепло, поглощаемое при обходе маленького четырехугольника в таком направлении, что сначала увеличивается t, а потом η, всегда будет равно произведению $d\eta dt$, что можно показать с помощью уравнения (3). Величина γ, равная площади, деленной на количество тепла, будет пропорциональна отдельным площадям на диаграмме [11].

[11] Мы показали, как с помощью системы равноотстоящих друг от друга изохор и изобар или изоэнтроп и изотерм найти величину γ, потому что это, по-видимому, отвечает духу графического метода и делает ненужным координатное рассмотрение. Если, однако, желательно иметь аналитические выражения для величины γ, основанные на соотношениях между координатами точки и состоянием тела, то легко вывести такие соотношения следующим образом (в предположении, что знак площади определяется в согласии с уравнением $A = \int y\,dx$, где x и y — прямоугольные координаты):

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial p}{\partial y} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{\partial \eta}{\partial x}\frac{\partial t}{\partial y} - \frac{\partial t}{\partial x}\frac{\partial \eta}{\partial y},$$

где x и y рассматриваются как независимые переменные, или

$$\gamma = \frac{\partial x}{\partial v}\frac{\partial y}{\partial p} - \frac{\partial y}{\partial v}\frac{\partial x}{\partial p},$$

где независимые переменные v и p, или

$$\gamma = \frac{\partial x}{\partial \eta}\frac{\partial y}{\partial t} - \frac{\partial y}{\partial \eta}\frac{\partial x}{\partial t},$$

где независимые переменные η и t, или

$$\frac{1}{\gamma} = -\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v\,\partial \eta} \Bigg/ \left(\frac{\partial x}{\partial v}\frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial y}{\partial v}\frac{\partial x}{\partial \eta}\right),$$

где независимыми переменными являются v и η [3].

Эта величина γ, которая представляет собой отношение площади бесконечно малого контура к совершаемой работе или теплу, поглощаемому при обходе этого контура, может быть названа масштабом, в котором работа и тепло представляются площадью, или, более кратко, *масштабом работы и тепла*. Величина γ может как оставаться постоянной для всей диаграммы, так и менять свое значение. Обычно применяемые диаграммы служат примером первого случая, так как площадь контура везде пропорциональна работе или теплоте; существуют и другие диаграммы, обладающие тем же свойством. Все диаграммы, для которых величина γ по всей диаграмме постоянна, мы можем назвать *диаграммами с постоянным масштабом* [4].

Во всяком случае мы можем считать масштаб работы и тепла известным для каждой точки диаграммы, пока мы в состоянии провести изохоры и изобары или изоэнтропы и изотермы. Если обозначить через δW и δH работу и тепло для бесконечно малого контура, а через δA — ограничиваемую им площадь, то соотношение между этими тремя величинами можно записать следующим образом [12]:

$$\delta W = \delta H = \frac{1}{\gamma}\,\delta A. \tag{7}$$

Значения W и H для контура конечных размеров можно найти, предполо жив, что описываемая этим контуром площадь A поделена на бесконечно малые во всех направлениях площади δA, для которых применимо написанное выше уравнение (7). Взяв суммы величин δH и δW для различных площадей δA и обозначив через W^C и H^C работу и теплоту контура C, а знаком Σ^C — суммирование или интегрирование внутри этого контура, получим

$$W^C = H^C = \Sigma^C \frac{1}{\gamma}\,\delta A. \tag{8}$$

Мы получили, таким образом, выражение для величины работы и теплоты контура, содержащее интегрирование по площади вместо интегрирования по линии, как в уравнениях (5) и (6).

Аналогичные выражения можно найти для работы и теплоты незамкнутого контура. Действительно, этот случай можно свести к предыдущему, замечая, что $W = 0$ для пути, проходящего по изохоре, или линии нулевого

Эти и аналогичные им выражения для $1/\gamma$ могут быть найдены делением величины работы или количества тепла для бесконечно малого контура на площадь, которую он охватывает. Удобнее всего выполнять эти вычисления, если контур состоит из четырех линий, на каждой из которых одна из независимых переменных постоянна. Например, последнюю формулу проще всего найти, пользуясь бесконечно малым контуром, образованным двумя изохорами и двумя изоэнтропами.

[12] Заметим, что dW и dH употребляются обычно и, в частности, повсюду в этой статье для обозначения работы и теплоты на бесконечно коротком пути. Чтобы избежать путаницы, мы используем для обозначения теплоты и работы по бесконечно малому контуру несколько отличающиеся символы δW и δH. Величина δA обозначает элемент поверхности, бесконечно малый во всех направлениях, тогда как буква d говорит о том, что элемент является бесконечно малым лишь в одном направлении. В дальнейшем интегрирование или суммирование, распространенное на все элементы, записанные с δ, обозначается знаком Σ, тогда как знак $\int$ естественно относится к элементам, записанным с d.

давления (уравнение (2)), а $H = 0$ для пути по изоэнтропе, или линии абсолютного нуля температуры. Следовательно, работа на любом пути S равна работе, вычисленной по контуру, образованному S, изохорой конечного состояния, линией нулевого давления и изохорой начального состояния. Этот контур можно обозначить $[S, v'', p^0, v']$. Теплота для этого пути будет равна теплоте для контура $[S, \eta'', t^0, \eta']$. Поэтому, обозначив работу и теплоту для любого пути S через W^S и H^S, мы получим уравнения

$$W^S = \Sigma^{[S, v'', p^0, v']} \frac{1}{\gamma} \delta A; \tag{9}$$

$$H^S = \Sigma^{[S, \eta'', t^0, \eta']} \frac{1}{\gamma} \delta A, \tag{10}$$

где, как и прежде, пределы интегрирования обозначены выражением, стоящим в качестве индекса у знака Σ [13]. Ясно, что эти уравнения содержат уравнение (8) как частный случай.

Легко дать этим соотношениям наглядное представление. Если мы представим себе, например, что по поверхности диаграммы распределена масса с переменной (поверхностной) плотностью, равной $1/\gamma$, то $\sum \frac{1}{\gamma} \delta A$ будет, очевидно, обозначать массу части плоскости, заключенной в пределах интегрирования. Эта масса будет положительной или отрицательной в зависимости от направления обхода.

До сих пор мы не делали, за исключением условия непрерывности, никаких предположений относительно закона, по которому точки плоскости ставятся в соответствие состояниям тела. Какой бы закон мы ни приняли, мы получим метод изображения термодинамических свойств тела, в котором существующие зависимости между функциями состояния тела представляются сетью линий, тогда как работа, совершаемая телом, и тепло, поглощаемое им при изменении состояния, выражаются интегралами по элементам линии,

---

[13] Необходимо сказать несколько слов относительно того, в каком смысле следует понимать высказанные выше утверждения. Если мы продолжим в любом направлении изохоры, изобары и т. д. за пределы, в которых известны соотношения между v, p, t, ε и η и которые можно назвать пределами известной области (причем должно выполняться только условие, что соотношения между v, p, t, ε и η совместимы с уравнением $d\varepsilon = td\eta - pdv$), то для вычисления величин W и H, определяемых уравнениями $dW = pdv$ и $dH = td\eta$ для путей или замкнутых контуров в любой части продолженной таким образом диаграммы, можно применять любые из приведенных выше утверждений и методов, так как три указанных уравнения образуют единственную основу всех рассуждений. Мы получим, таким образом, значения W и H, тождественные с вычисленными непосредственно по уравнениям $dW = pdv$ и $dH = td\eta$ для рассматриваемого пути. Для любого пути, целиком расположенного в известной области, W и H будут истинными значениями работы и тепла для изменения состояния тела, соответствующего данному пути. Таким образом, допустимо применять линии вне известной области, не приписывая им какого-либо физического смысла и не считая, что точки на этих линиях соответствуют каким-либо состояниям тела. Если, однако, для определенности мы пожелаем интерпретировать эту часть диаграммы как известную область и сформулируем наши утверждения на языке, основанном на таком представлении, то нереальность и даже невозможность состояний, изображаемых линиями, выходящими за границы известной области, не может привести к какому-либо неправильному результату в отношении путей, расположенных в известной области.

а также интегралом по элементам некоторых площадей на диаграмме или, если мы захотим ввести такой способ рассмотрения,— массой, распределенной по этим площадям.

Различные диаграммы, которые мы получим, принимая разные законы соответствия, таковы, что их можно получить друг из друга с помощью процесса *деформации*. Этого соображения достаточно, чтобы показать их свойства на основании хорошо известных свойств таких диаграмм, на которых давление и объем отложены по осям декартовых координат. В самом деле, очевидно, что соотношения, изображаемые сетью изохор, изобар и т. д., не изменяются при деформации поверхности, на которой проведены эти линии. Если мы представим себе некоторую массу, распределенную по поверхности, то масса, заключенная между данными линиями, также не будет изменяться при деформации. Предположим, что поверхность, на которой изображена обычная диаграмма, имеет однородную поверхностную плотность, равную единице, так что работа и теплота контура, представляемые на этой диаграмме площадью, заключенной внутри контура, представляются также содержащейся в контуре массой. Это соотношение будет справедливо и для любой диаграммы, образованной из данной путем деформации поверхности, на которой изображена диаграмма.

Выбор метода изображения, разумеется, должен определяться из соображений простоты и удобства, особенно в отношении проведения линий равного объема, давления, температуры, энергии и энтропии и вычисления работы и теплоты. Очевидны преимущества использования диаграмм с постоянным масштабом, на которых работа и теплота изображаются просто площадью. Безусловно, такие диаграммы можно построить бесконечным числом различных методов, поскольку множество способов, которыми можно деформировать плоскую фигуру без изменения величины ее элементов, не ограничено. Среди этих методов особенно важны следующие два: обычный метод, когда по осям декартовых координат откладываются объем и давление, и метод, при котором эту роль выполняют энтропия и температура. Чтобы подчеркнуть различие, диаграмму, построенную первым методом, можно назвать диаграммой *объем-давление*, а диаграмму, построенную вторым методом,— диаграммой *энтропия-температура*. То, что последняя, как и первая, удовлетворяет условию $\gamma = 1$ на всей диаграмме, видно из примечания на с. 13—14.

СРАВНЕНИЕ ДИАГРАММЫ ЭНТРОПИЯ-ТЕМПЕРАТУРА С ОБЫЧНО ПРИМЕНЯЕМЫМИ ДИАГРАММАМИ

Соображения, не зависящие от природы рассматриваемого тела

Так как общие уравнения (1) — (3) не изменяются при замене v, $-p$ и $-W$ соответственно на η, t и H, то ясно, что до тех пор, пока рассматриваются эти уравнения, нет необходимости делать выбор между диаграммами объем-давление и энтропия-температура. В первой диаграмме работа выражается площадью, которая ограничена кривой, описывающей измене-

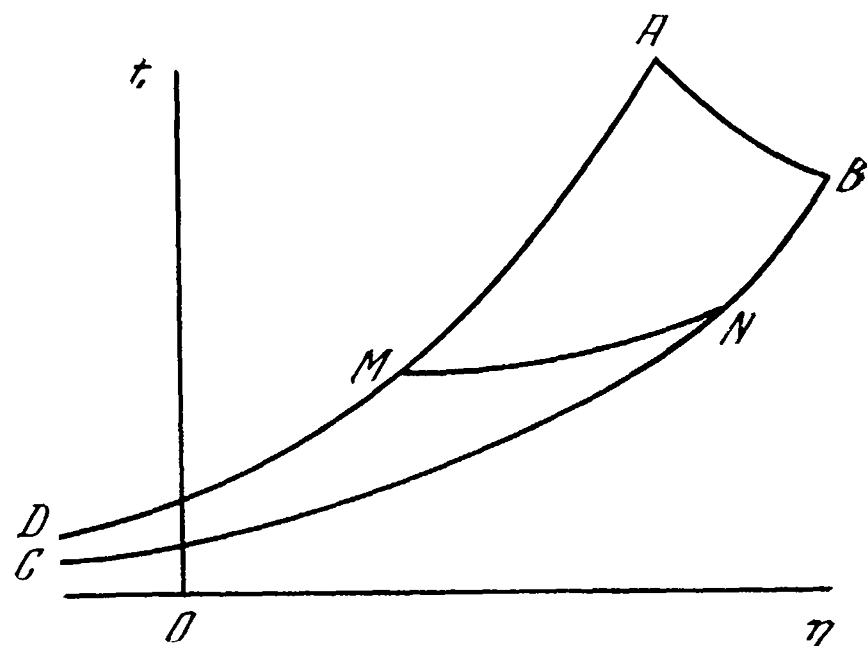


Рис. 2

ние состояния тела, двумя ординатами и осью абсцисс. То же самое справедливо для количества поглощаемого тепла на второй диаграмме. Кроме того, на первой диаграмме поглощаемое тепло изображается площадью, ограниченной траекторией и некоторыми кривыми, вид которых зависит от природы рассматриваемого тела. За исключением случая идеального тела, свойства которого определяются некоторыми допущениями, ход этих линий более или менее неизвестен, и, во всяком случае, эта площадь будет в общем простираться на бесконечные расстояния. Такие же неудобства сопутствуют изображению работы на диаграммах энтропия-температура [14]. Однако существуют соображения общего характера, которые показывают существенное преимущество диаграмм энтропия-температура. В термодинамических задачах теплота, поглощаемая при одной температуре, никоим образом не эквивалентна тому же количеству тепла, поглощаемому при другой температуре. Например, поглощение миллиона калорий при 150° C есть явление, совершенно отличное от поглощения миллиона калорий при 50° C. Но применительно к работе подобного отличия не существует. Это является следствием общего закона, что тепло может переходить только от более го-

[14] Эти обстоятельства не создают ни на одной из диаграмм каких-либо серьезных трудностей при вычислении площадей, представляющих работу или теплоту. Всегда можно разделить эти площади на две части, из которых одна имеет конечные размеры, а другую очень легко вычислить. Так, на диаграмме энтропия-температура работа, совершаемая на пути AB (рис. 2), изображается площадью, заключенной между кривой AB, изохорой BC, линией нулевого давления и изохорой DA. Линия нулевого давления и примыкающие к ней части изохор в случае реального газа или пара при современном состоянии наших знаний являются более или менее неопределенными, и, по-видимому, останутся такими. Для идеального газа линия нулевого давления совпадает с осью абсцисс и является асимптотой для изохор. Но если бы это было так, то не было бы необходимости исследовать удаленные части диаграммы. Если мы проведем изобару MN, пересекающую AD и BC, то площадь $MNCD$, которая изображает работу, совершаемую на MN, будет равна $p\,(v'' - v')$, где p обозначает давление на MN, а v'' и v' — объемы в точках B и A соответственно (уравнение (5)). Следовательно, работа, совершаемая на AB, будет изображаться площадью $ABNM + p\,(v'' - v')$. На диаграмме объем-давление площади, изображающие тепло, можно разделять изотермой и рассматривать их аналогичным образом.

Или же мы можем применить то правило, что для пути, который начинается и кончается на одной и той же линии постоянной энергии, работа и теплота равны друг другу, что очевидно из уравнения (1) после интегрирования. Следовательно, чтобы найти работу на каком-нибудь пути на диаграмме энтропия-температура, можно продолжить путь такой изохорой (которая не будет изменять работу), чтобы она начиналась и кончалась на одной и той же линии постоянной энергии, а затем найти теплоту (вместо работы) для пути, продолженного таким образом. Этот метод был подсказан приемом, использованным Казеном (*Cazin A*. Thèorie élémentaire des machinès à air Chaud, p. 11) и Цойнером (*Zeuner G*. Grundzüge der mechanische Wärmetheorie. Leipzig, 1901, S. 80) в обратном случае, а именно для нахождения теплоты на некоторой траектории на диаграмме объем-давление.

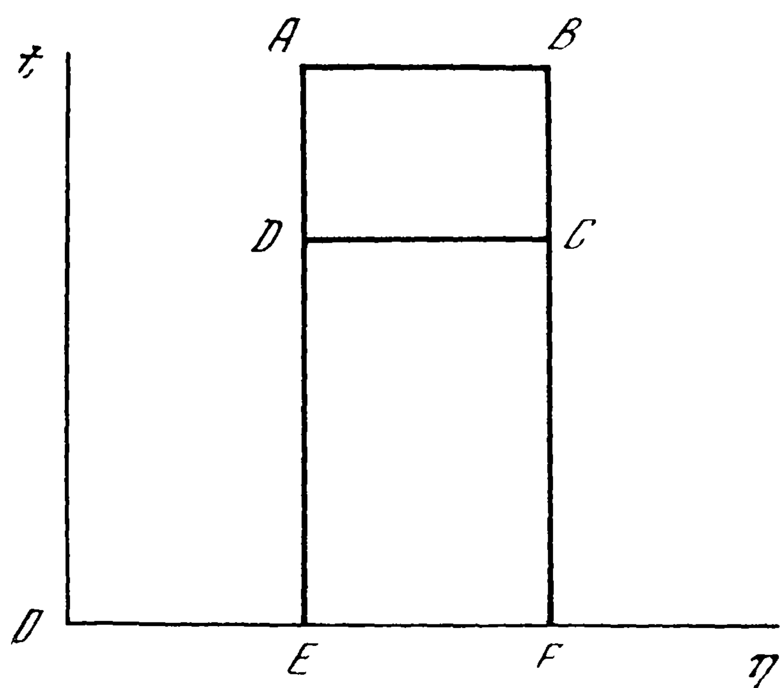


Рис. 3

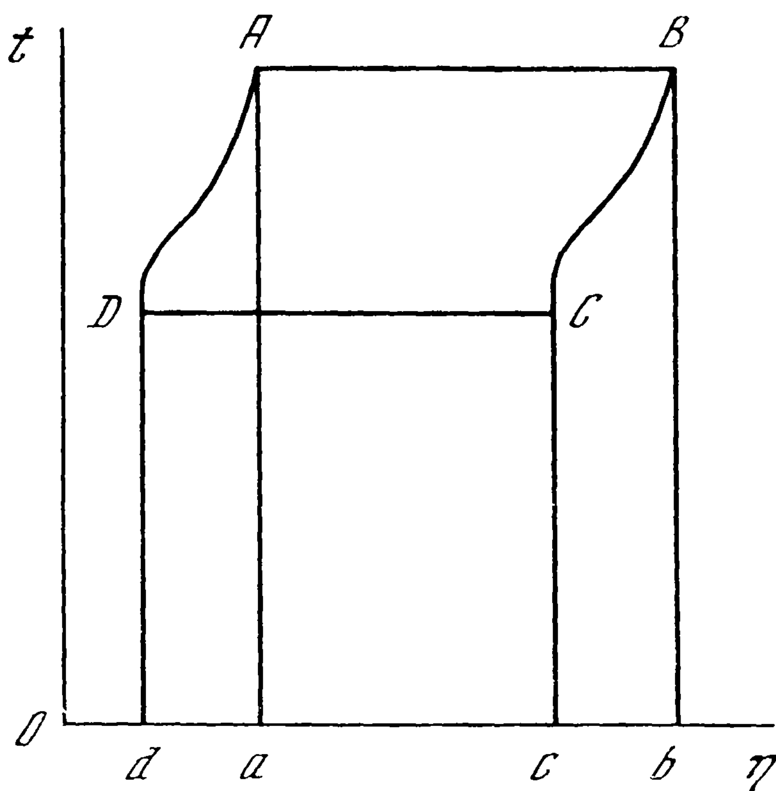


Рис. 4

рячего тела к более холодному, тогда как работу можно передать механическим путем от одного тела текучей среды к любому другому при каком угодно давлении. Следовательно, в термодинамических задачах всегда необходимо различать количества тепла, отданные или полученные телом при разных температурах, тогда как, пока речь идет о работе, обычно достаточно найти полное количество совершенной работы. Таким образом, если в задачу входят различные площади, изображающие теплоту, и одна площадь, соответствующая работе, то, очевидно, важнее, чтобы простыми по форме оказались первые, а не вторая. Кроме того, в очень часто встречающемся случае замкнутого контура площадь, изображающая работу, полностью ограничена самим контуром, и вид изохор, а также линии нулевого давления не имеет особого значения.

Заслуживает внимания тот факт, что простейшая форма идеальной термодинамической машины, так часто описываемой в руководствах по термодинамике, изображается на диаграмме энтропия-температура чрезвычайно простой фигурой — четырехугольником со сторонами, параллельными осям координат. Так, на рис. 3 контур $ABCD$ может изображать ряд состояний, через которые в машине должно проходить рабочее вещество, причем площадь, заключенная в четырехугольнике $ABCD$, представляет совершаемую работу. Площадь $ABFE$ представляет тепло, полученное от нагревателя при наивысшей температуре AE, а площадь $CDEF$ представляет тепло, передаваемое холодильнику при минимальной температуре DE.

Существует другой тип идеальной термодинамической машины, а именно, машина с идеальным регенератором, согласно терминологии Рэнкина (*Rankine W. J.*— Phil. Trans., 1863, **144**, p. 140). Изображение ее цикла на диаграмме энтропия-температура отличается особой простотой. Контур состоит из двух равных прямых линий AB и CD (рис. 4), параллельных оси абсцисс, и двух полностью подобных друг другу кривых любой формы BC и AD. Площадь фигуры $ABCD$ представляет производимую работу, а площади $ABba$ и $CDdc$ — тепло, получаемое от нагревателя, и тепло, передаваемое холодильнику, соответственно. Тепло, передаваемое рабочим веществом

регенератору при переходе от B к C и впоследствии возвращающееся к нему при переходе из D в A, представляется площадями $BCcb$ и $DAad$.

Часто при изучении любой термодинамической машины бывает чрезвычайно важно сравнить ее с идеальной машиной. Такое сравнение будет, очевидно, заметно облегчаться при использовании метода, в котором идеальная машина изображается особенно простыми контурами.

Метод, в котором координатами служат объем и давление, имеет некоторые преимущества благодаря простоте и элементарности понятий, положенных в его основу. Популярности этого метода, несомненно, способствовала его аналогия с индикатором Уатта. С другой стороны, метод, использующий понятие *энтропии*, само существование которой связано со вторым законом термодинамики, будет, без сомнения, многим казаться искусственным и может оттолкнуть начинающих как неясный и трудный для понимания. Это неудобство, по-видимому, более чем компенсируется преимуществами метода, который делает столь рельефным второй закон термодинамики и дает ему ясное и элементарное выражение. Тот факт, что различные состояния вещества могут быть представлены положениями точки на плоскости так, что ординаты точки будут изображать температуры, а тепло, получаемое или отдаваемое жидкостью, будет представляться площадью, ограниченной кривой, соответствующей состояниям, через которые проходит тело, ординатами крайних точек этой кривой и осью абсцисс,— этот факт, так громоздко выражаемый словами, вызывает перед глазами ясный образ, который ум может легко охватить и сохранить. Это, однако, не что иное, как геометрическое выражение второго закона термодинамики применительно к жидкостям в виде, очень удобном для использования, откуда при желании можно сейчас же получить и аналитическое выражение второго закона. Поэтому, если для целей преподавания и других аналогичных целей более важно ознакомить учащихся со вторым законом, чем откладывать его формулирование как можно дольше, то применение диаграмм энтропия-температура может сослужить полезную службу в популяризации этой области знания.

Предыдущие рассуждения носят в основном общий характер и не зависят от природы вещества, для которого применяется графический метод. От нее, однако, зависит форма изохор, изобар и линий постоянной энергии на диаграмме энтропия-температура, а также вид изоэнтропических, изотермических и изоэнергетических кривых на диаграмме объем-давление. Так как удобство метода существенно зависит от того, насколько легко можно построить эти линии, а также от особенностей жидкости, свойства которой изображаются на диаграмме, то желательно сравнить рассматриваемые методы для некоторых из наиболее важных приложений. Мы начнем со случая идеального газа.

Случай идеального газа

Совершенный, или идеальный, газ можно определить как такой газ, для любого постоянного количества которого произведение объема на давление, а также энергия изменяются пропорционально температуре, т. е.

$$pv = at, \qquad \varepsilon = ct; \qquad \text{(A), (B)}$$

смысл постоянной a достаточно ясен из уравнения (A)[15]. Смысл величины c становится более очевидным после дифференцирования уравнения (B) и сравнения результата

$$d\varepsilon = c dt$$

с общими уравнениями (1) и (2):

$$d\varepsilon = dH - dW, \quad dW = pdv.$$

Если $dv = 0$, то $dW = 0$ и $dH = cdt$ или

$$(\partial H/\partial t)_v = c\,^{16}, \tag{C}$$

т. е. c — количество тепла, необходимое для того, чтобы поднять температуру тела на один градус при условии постоянства объема. Следует заметить, что когда рассматриваются различные количества одного и того же газа, то как a, так и c изменяются пропорционально этим количествам, а отношение c/a остается неизменным. Кроме того, значение c/a для различных газов изменяется как их удельная теплоемкость при постоянном объеме, определенная для равных объемов.

С помощью уравнений (A) и (B) можно исключить p и t из общего уравнения (4):

$$d\varepsilon = td\eta - pdv,$$

которое сводится к виду

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{1}{c} d\eta - \frac{a}{c}\frac{dv}{v}.$$

После интегрирования получим [17]

$$\ln \varepsilon = \frac{\eta}{c} - \frac{a}{c}\ln v. \tag{D}$$

Постоянная интегрирования становится равной нулю, если принять энтропию равной нулю для состояния, в котором как объем, так и энергия равны единице.

Любые другие соотношения, существующие между v, p, t, ε и η, могут быть выведены из трех независимых уравнений (A), (B) и (D). Исключив ε

---

[15] В этой статье все уравнения, обозначенные арабскими цифрами, справедливы для любого тела (которое подчиняется условию однородности давления и температуры). Уравнения, обозначенные латинскими буквами, справедливы (конечно, при тех же условиях) для любого количества идеального газа, определенного выше.

[16] Буква, стоящая внизу после частной производной, применяется в этой статье для обозначения величины, остающейся при дифференцировании постоянной.

[17] Если применить букву e для обозначения основания неперовой системы логарифмов, то уравнение (D) можно написать также в виде

$$\varepsilon = e^{\eta/c} v^{-a/c}.$$

Это уравнение может рассматриваться как фундаментальное термодинамическое уравнение для идеального газа (см. примеч. 6 на с. 10). Заметим, что не будет ущерба для общности, если мы выберем в качестве тела, к которому относятся a и c, такое количество газа, что одна из постоянных a и c станет равной единице.

из (B) и (D), получим

$$\eta = a \ln v + c \ln t + c \ln c. \tag{E}$$

Исключая v из (A) и (E), получим

$$\eta = (a + c) \ln t - a \ln p + c \ln c + a \ln a. \tag{F}$$

Исключая t из (A) и (E), получим

$$\eta = (a + c) \ln v + c \ln p + c \ln \frac{c}{a}. \tag{G}$$

При постоянном v уравнение (E) дает

$$\eta = c \ln t + \text{const},$$

т. е. изохоры на диаграмме энтропия-температура являются логарифмическими кривыми, одинаковыми по форме,— изменение величины v вызывает только сдвиг кривой параллельно оси η. При постоянном p уравнение (F) переходит в

$$\eta = (a + c) \ln t + \text{const},$$

следовательно, изобары на диаграмме имеют подобные свойства. Эта тождественность форм значительно уменьшает работу по построению нужного числа этих линий. Действительно, если из игральной карты или тонкого картона вырезать форму одной из таких линий, то, пользуясь таким трафаретом, можно начертить их все для данной системы.

Изоэнергетические линии на этой диаграмме являются прямыми (уравнение (B)).

Чтобы на диаграмме объем-давление найти форму изотерм и изоэнтроп, мы можем положить постоянными t и η в уравнениях (A) и (G) соответственно. Тогда получим хорошо известные уравнения этих кривых:

$$pv = \text{const}$$

и

$$p^c v^{a+c} = \text{const}.$$

Уравнение изоэнергетических линий, разумеется, совпадает с уравнением изотерм. Ни одна из этих систем кривых не обладает свойством тождественности форм, которое так облегчает построение системы изохор и изобар на диаграмме энтропия-температура.

Случай конденсирующихся паров

Теперь рассмотрим случай, когда тела переходят из жидкого состояния в газообразное. Обычно для таких тел принимается, что при достаточном перегреве они достигают состояния идеального газа. Тогда, если на диаграмме энтропия-температура для такого тела мы проведем системы изохор, изобар и линий постоянной энергии для идеального газа с подходящими значениями постоянных a и c, то эти линии будут асимптотами для истинных изохор и т. д. для пара и во многих случаях не будут сильно отличаться от истин-

ных кривых в той части диаграммы, которая изображает пар, не смешанный с жидкостью, за исключением окрестности кривой насыщения. На диаграмме объем-давление для того же тела изотермы, изоэнтропы и линии постоянной энергии, построенные для идеального газа при тех же значениях a и c, будут в такой же степени соответствовать истинным изотермам и т. д.

В той части любой диаграммы, которая изображает смесь пара и жидкости, изобары и изотермы будут совпадать, так как давление определяется только температурой. На обеих диаграммах, которые мы сейчас сравниваем, эти линии будут прямыми и параллельными оси абсцисс. Вид изохор и линий постоянной энергии на диаграмме энтропия-температура, а также вид изоэнтроп и линий постоянной энергии на диаграмме объем-давление будет зависеть от природы жидкости и, по всей видимости, не может быть выражен какими-либо простыми уравнениями[18]. Однако можно легко построить систему этих линий, равноотстоящих друг от друга, пользуясь следующим свойством: любая такая система будет делить любую изотерму (изобару) на равные отрезки.

Остается рассмотреть ту часть диаграммы, которая соответствует телу, находящемуся целиком в жидком состоянии. Основная характерная черта этого состояния вещества заключается в том, что объем почти постоянен. Поэтому изменения объема обычно совершенно незаметны, если их изображать графически в том же масштабе, в котором изображается объем тела в парообразном состоянии. При этом можно пренебречь, что обычно и делается, как изменениями объема, так и изменениями всех связанных с ним величин по сравнению с изменениями тех же самых величин при переходе тела в парообразное состояние.

Сделаем теперь обычное предположение, что значение v постоянно, и посмотрим, как это повлияет на общие уравнения (1)—(4). Прежде всего имеем

$$dv = 0,$$

затем

$$dW = 0$$

и

$$d\varepsilon = t d\eta.$$

Если добавить сюда

$$dH = t d\eta,$$

то, очевидно, эти четыре уравнения будут эквивалентны трем независимым уравнениям (1)—(3) совместно с только что сделанным предположением. Тогда для жидкости ε будет уже функцией не двух величин v и η, а только одной η. Температура t, которая есть частная производная от ε, также будет функцией только η. Таким образом, значения одной из трех величин t, ε и η достаточно, чтобы определить две другие. Кроме того, величина v фиксируется независимо от значений t, ε и η (если только эти величины не выходят

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса дает такую возможность (см. монографию *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936).— *Примеч. ред.*

за пределы, возможные для жидкого состояния). Поскольку p не входит в уравнения, то оно может иметь любое значение (в некоторых пределах), причем это не сказывается на значениях t, ε, η или v. Если тело изменяет свое состояние, оставаясь все время жидкостью, то величина W для такого изменения равна нулю, а значение H определяется значением любой из трех величин t, ε и η. Следовательно, именно для этих соотношений между t, ε, η и H следует найти графическое представление. Поэтому метод, в котором в качестве координат диаграммы выбираются объем и давление, в данном частном случае совершенно не применим. Величины v и p представляют собой как раз те две из пяти функций состояния тела v, p, t, ε и η, которые никак не связаны ни друг с другом, ни с остальными тремя, ни с величинами W и H[19]. Величины v и p в действительности не определяют состояния несжимаемой жидкости — значения t, ε и η по-прежнему остаются неопределенными, так что через любую точку, изображающую жидкость на диаграмме объем-давление, должно проходить (в общем случае) бесконечное число изотерм, линий постоянной энергии и изоэнтроп. Эта часть диаграммы имеет следующий вид: жидкое состояние изображается точками на линии, параллельной оси давлений, а изотермы, линии постоянной энергии и изоэнтропы, пересекающие область равновесия пара с жидкостью и достигающие этой линии, загибаются вверх и совпадают с ней [20].

Соотношения между t, ε и η отчетливо видны на диаграмме энтропия-температура. Линией жидкого состояния является кривая AB (рис. 5), определяемая соотношением между t и η. Эта кривая является также изохорой. Каждая точка на ней соответствует определенным значениям объема, температуры, энтропии и энергии. Последняя определяется линиями постоянной энергии E_1E_1, E_2E_2 и т. д., которые пересекают область равновесия пара с жидкостью и кончаются на линии жидкого состояния (на этой диаграмме они не загибаются и не сливаются с этой линией). Если тело переходит из одного состояния в другое, оставаясь при этом жидким, как, например, при переходе из M в N на рисунке, то поглощаемое тепло изображается, как обычно, площадью $MNnm$. То, что совершаемая работа равна нулю, видно из того, что линия AB является изохорой. На этой диаграмме только изобары сливаются с линией жидкого состояния, загибаясь вниз от точки пересечения с этой линией. Поэтому для любой точки этой кривой давление является неопределенным. Однако это обстоятельство не является неудобством диаграммы, так как просто отражает тот факт, что, когда все величины v, t, ε и η заданы, давление остается неопределенным.

---

[19] Это означает, что v и p не связаны с другими величинами таким образом, что эту связь можно было бы выразить посредством уравнений. Однако p не может быть меньше некоторой определенной функции t.

[20] Все эти трудности, конечно, устраняются, когда различия в объеме жидкости при различных температурах могут быть изображены на диаграмме объем-давление. Это можно сделать разными способами, в частности выбором в качестве тела, к которому относятся v и т. д., достаточно большого количества жидкости. Но как бы мы это ни делали, нам, очевидно, придется отказаться от возможности изображения тела в парообразном состоянии на той же диаграмме, если только размеры диаграммы не будут чрезмерно большими.

ДИАГРАММЫ, НА КОТОРЫХ ИЗОХОРЫ, ИЗОБАРЫ, ИЗОТЕРМЫ, ЛИНИИ ПОСТОЯННОЙ ЭНЕРГИИ И ИЗОЭНТРОПЫ ДЛЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ЯВЛЯЮТСЯ ПРЯМЫМИ ЛИНИЯМИ

Существует много случаев, когда более важно, чтобы было легко построить линии равного объема, давления, температуры, энергии и энтропии, чем стремиться простейшим образом изобразить энергию и теплоту. В этих случаях может оказаться целесообразным отказаться от условия постоянства масштабов (γ) работы и теплоты, если таким образом можно достичь большей простоты упомянутых выше линий.

В случае идеального газа три соотношения между величинами v, p, t, ε и η даются уравнениями (A), (B) и (D) на с. 19, 20. Нетрудно преобразовать эти уравнения в следующие три:

$$\ln p + \ln v - \ln t = \ln a, \tag{H}$$

$$\ln \varepsilon - \ln t = \ln c, \tag{I}$$

$$\eta - c \ln \varepsilon - a \ln v = 0. \tag{J}$$

Ввиду того что три соотношения между величинами $\ln v$, $\ln p$, $\ln t$, $\ln \varepsilon$ и η выражаются линейными уравнениями, становится возможным получить пять систем прямых линий на одной и той же диаграмме. При этом расстояния между изохорами будут пропорциональны разности логарифмов объемов; расстояния между изобарами будут пропорциональны разности логарифмов давлений, то же можно сказать и об изотермах и линиях постоянной энергии. Однако расстояния между изоэнтропическими линиями пропорциональны просто разности энтропий.

Масштаб работы и теплоты на такой диаграмме меняется обратно пропорционально температуре. Действительно, если представить себе системы изоэнтроп и изотерм, проведенных на диаграмме через небольшие равные промежутки энтропии и температуры, то изоэнтропы будут эквидистантными, а расстояния между изотермами будут изменяться обратно пропорционально температуре. Маленькие четырехугольники, на которые разбивается диаграмма, будут изменяться в том же отношении: $\gamma \sim 1/t$ (см. с. 13).

Однако форма диаграммы пока полностью не определена. Это можно сделать разными способами: например, если x и y — прямоугольные координаты, то можно положить

$$\begin{matrix} x = \ln v, \\ y = \ln p; \end{matrix} \quad \text{или} \quad \begin{matrix} x = \eta, \\ y = \ln t; \end{matrix} \quad \text{или} \quad \begin{matrix} x = \ln v, \\ y = \eta; \end{matrix} \quad \ldots$$

Или же мы можем наложить условие, что логарифмы объема, давления и температуры должны изображаться на диаграмме в одном и том же масштабе. (Логарифм энергии с необходимостью изображается в том же масштабе, что и логарифм температуры.) Это условие требует, чтобы изохоры, изобары и изотермы пересекали друг друга под углом в 60°.

Общий характер всех этих диаграмм, которые могут быть получены одна из другой с помощью параллельных проекций, может быть показан на примере, когда $x = \ln v$ и $y = \ln p$.

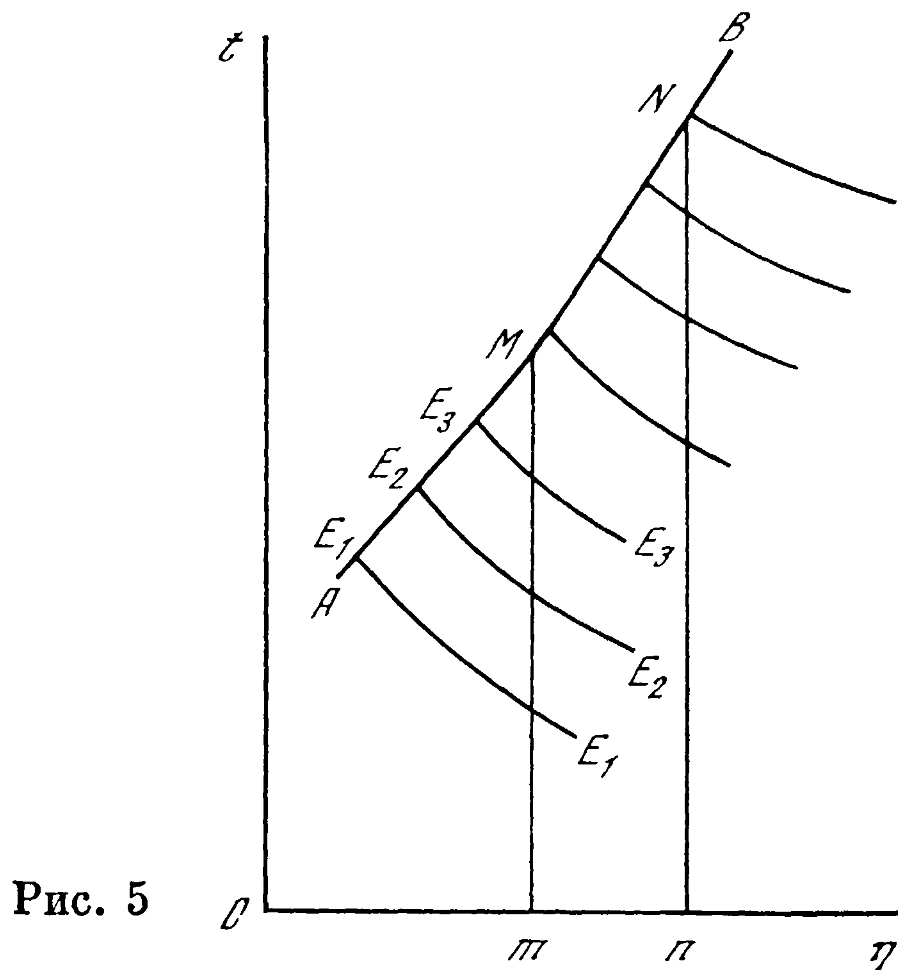


Рис. 5

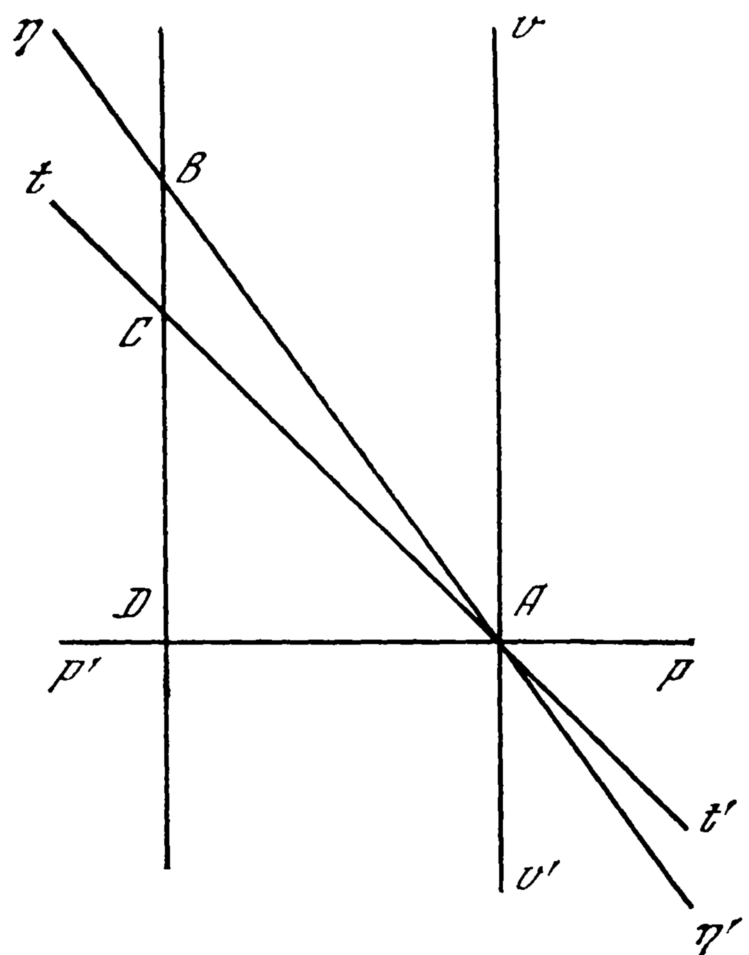


Рис. 6

Пусть через произвольную точку A (рис. 6) такой диаграммы проведены изохора vv', изобара pp', изотерма tt' и изоэнтропа $\eta\eta'$. Линии pp' и vv', разумеется, параллельны осям. Согласно уравнению (H)

$$\operatorname{tg} tAp = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v}\right)_t = -1,$$

и уравнению (G)

$$\operatorname{tg} \eta Ap = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\eta = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v}\right)_\eta = -\frac{c+a}{c}.$$

Поэтому если мы проведем другую изохору, пересекающую $\eta\eta'$, tt' и pp' в точках B, C и D, то

$$\frac{BD}{CD} = \frac{c+a}{c}, \quad \frac{BC}{CD} = \frac{a}{c}; \quad \frac{CD}{BC} = \frac{c}{a}.$$

Следовательно, на диаграммах для различных газов отношение CD/BC будет пропорционально теплоемкостям при постоянном объеме для равных объемов газов.

Так как теплоемкость, определенная таким образом, имеет, по всей видимости, одну и ту же величину для большинства простых газов, то изоэнтропы будут иметь один и тот же наклон на диаграммах этого вида для большинства простых газов. Этот наклон можно легко найти с помощью одного метода, который не зависит от выбора единиц измерения, так как

$$\frac{BD}{CD} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v}\right)_\eta \Big/ \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln v}\right)_t = \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\eta \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t,$$

т. е. отношение BD/CD равно частному от деления коэффициента упругости при условии отсутствия теплопередачи на коэффициент упругости при постоянной температуре. Это частное для простых газов обычно считается

равным 1,408 или 1,421. Так как

$$CA/CD = \sqrt{2} = 1{,}414,$$

то BD почти равен CA (для простых газов). Этим соотношением удобно пользоваться при построении диаграмм.

Для смесей газов, по-видимому, существует правило, что отношение теплоемкости при постоянном объеме к теплоемкости простого газа (для равных объемов) обратно отношению объема смеси к объемам компонентов (газообразных). Это означает, что величина BC/CD для смеси газов относится к величине BC/CD для простого газа, как объем смеси к объемам ее составных частей. Следовательно, если мы сравним диаграммы (построенные по этому методу) для простого газа и смеси газов, то отрезок DA, а следовательно, и CD будут на них одинаковыми. Отношение отрезка BC на диаграмме для смеси газов к отрезку BC на диаграмме для простого газа будет равно отношению объема смеси к объемам ее составных частей.

Хотя наклон изоэнтропических линий не зависит от рассматриваемого количества газа, скорость возрастания η будет изменяться с изменением этого количества. Относительно скорости возрастания температуры ясно, что если вся диаграмма поделена на квадраты изобарами и изохорами, проведенными на равных расстояниях друг от друга, а изотермы проведены как диагонали этих квадратов, то объемы на изохорах, давления на изобарах и температуры на изотермах образуют геометрические прогрессии, причем для всех этих прогрессий отношение двух соседних членов будет одним и тем же.

Свойства диаграмм, полученных другими методами, упомянутыми на с. 24, существенно не отличаются от только что описанных. Например, если через любую точку на любой такой диаграмме провести изоэнтропу, изотерму и изобару, которые пересекают любую изохору, не проходящую через ту же точку, то отношение отрезков на изотерме будет таким же, какое было найдено выше для BC/CD.

В случае паров также может быть удобно применять диаграммы, на которых $x = \ln v$ и $y = \ln p$ или на которых $x = \eta$ и $y = \ln t$, но диаграммы, построенные этими методами, будут, очевидно, в корне отличаться друг от друга. Следует заметить, что оба метода относятся к таким, которые можно назвать *методами с постоянным масштабом* для работы и теплоты. Это означает, что величина γ в любой части диаграммы не зависит от свойств рассматриваемой жидкости. В первом методе $\gamma = 1/e^{x+y}$, во втором $\gamma = 1/e^{y}$. В этом отношении такие методы имеют преимущество перед многими другими. Например, если бы мы положили $x = \ln v$, $y = \eta$, то величина γ в любой части диаграммы зависела бы от свойств жидкости и изменение этой величины во всех случаях, кроме идеального газа, наверное, не подчинялось бы простому закону.

Удобства энтропийно-температурного метода присущи почти в той же степени и методу, в котором координатами служат энтропия и логарифм температуры. В случае диаграммы, построенной этим методом, не встречается серьезных затруднений при расчетах теплоты и работы, так как хотя масштаб, в котором они изображены, и меняется, но эти изменения подчиняются простому закону. Часто бывает полезно помнить, что такие диаграм-

мы можно превратить в диаграммы энтропия-температура посредством вертикального сжатия или растяжения, произведенных таким образом, чтобы расстояния между изотермами стали пропорциональны разностям их температур. Таким образом, если мы хотим определить работу или теплоту на контуре $ABCD$ (рис. 7), то нужно покрыть его эквидистантными ординатами (изоэнтропами), как если бы мы хотели найти ограничиваемую контуром площадь, и для каждой из этих ординат взять разность температур точек, в которых ордината пересекает контур. Эти разности температур будут равны длинам отрезков, отсеченных соответствующим контуром на соответствующей системе эквидистантных ординат на диаграмме энтропия-температура. Они могут служить для вычисления площади контура на диаграмме энтропия-температура, т. е. для нахождения искомых работы или теплоты. Можно найти работу на любом пути, применяя такой же метод для замкнутого контура, образованного этим путем, изохорой конечного состояния, линией нулевого давления (или любой изобарой, см. примеч. на с. 17) и изохорой начального состояния. Можно найти и теплоту, соответствующую любому пути, применяя тот же самый прием к замкнутому контуру, образованному этим путем, ординатами конечных точек и линией абсолютного нуля температуры. То, что эта линия находится на бесконечном расстоянии, не создает затруднений. Необходимые нам длины ординат на диаграмме энтропия-температура задаются температурами точек на траектории, определяемыми (на обеих диаграммах) эквидистантными ординатами.

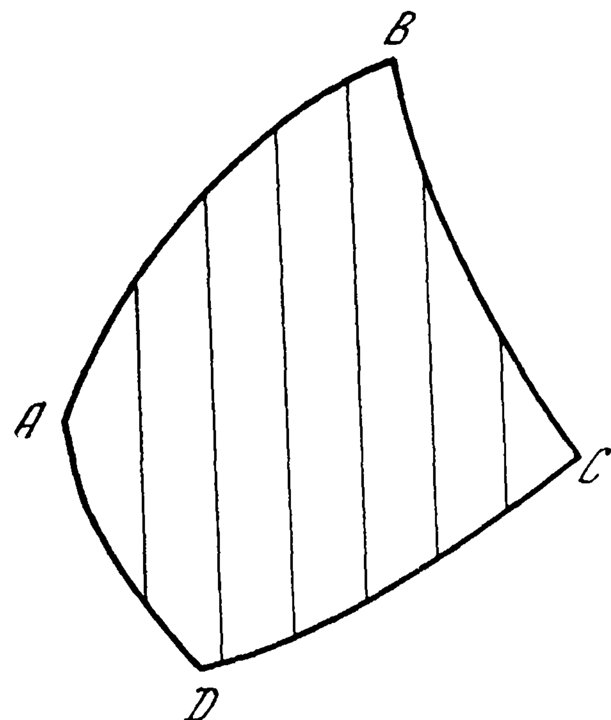


Рис. 7

Свойства той части диаграммы энтропия-температура, которая представляет смесь пара и жидкости, приведенные на с. 22, естественно, не изменяются, если ординаты будут пропорциональны логарифмам температур, а не просто температурам.

Представление теплоемкости на обсуждаемой диаграмме особенно просто. Теплоемкость любого вещества при постоянном объеме или при постоянном давлении можно определить как величину

$$\left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_v \text{ или } \left(\frac{\partial H}{\partial t}\right)_p, \text{ т. е. } \left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln t}\right)_v \text{ или } \left(\frac{\partial \eta}{\partial \ln t}\right)_p$$

для определенного количества вещества. Следовательно, если начертить диаграмму, на которой $x = \eta$ и $y = \ln t$, для такого количества вещества, которое используется для определения теплоемкости, то тангенсы углов, образованных на диаграмме изохорами и изобарами с ординатами, будут равны теплоемкостям вещества соответственно при постоянном объеме и постоянном давлении. Иногда вместо условий постоянства объема или постоянства давления для определения теплоемкости принимаются некоторые другие условия. Во всех случаях принятое условие изображается линией на

диаграмме, а тангенс угла, образованного этой линией с ординатой, равен теплоемкости, определенной таким образом. Если диаграмма построена для некоторого другого количества вещества, то теплоемкость при постоянном объеме, или при постоянном давлении, или при любом другом условии равняется тангенсу соответствующего угла на диаграмме, умноженному на отношение количества вещества, для которого определялась теплоемкость, к количеству вещества, для которого была построена диаграмма [21].

ДИАГРАММА ОБЪЕМ-ЭНТРОПИЯ

Метод изображения, при котором в качестве координат точки на диаграмме выбираются объем и энтропия тела, имеет ряд особенностей, требующих более детального рассмотрения, которые дают этому методу существенные преимущества перед всеми другими. Некоторые из преимуществ можно предвидеть на основании простой и симметричной формы общих уравнений термодинамики, когда объем и энтропия выбираются в качестве независимых переменных [22]:

$$p = -\,\partial\varepsilon/\partial v, \tag{11}$$

$$t = \partial\varepsilon/\partial\eta, \tag{12}$$

$$dW = p\,dv,$$

$$dH = t\,d\eta.$$

Исключая p и t, получаем

$$dW = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial v}\,dv, \tag{13}$$

$$dH = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\eta}\,d\eta. \tag{14}$$

Геометрические соотношения, соответствующие этим уравнениям, оказываются для диаграммы объем-энтропия предельно простыми. Для определенности будем откладывать объем по горизонтальной оси, а энтропию по вертикальной, причем объем возрастает слева направо, а энтропия — снизу вверх. Тогда давление, взятое с отрицательным знаком, будет равно отношению разности энергий к разности объемов в двух близких точках на одной и той же горизонтальной линии, а температура равна отношению разности энтропий в двух близких точках на одной вертикальной линии. Или: если для равных и бесконечно малых разностей энергии провести серию линий постоянной энергии, то любой ряд горизонтальных линий будет разделен ими на отрезки, обратно пропорциональные давлению, а

[21] Из этого общего свойства диаграммы можно немедленно вывести ее вид для случая идеального газа.

[22] См. с. 10, уравнения (2)—(4).

Повсюду в этой статье при использовании частных производных величина, которая остается постоянной при дифференцировании, указана буквой внизу. Однако при рассмотрении диаграммы объем-энтропия v и η постоянно рассматриваются как независимые переменные, и поэтому буквенные индексы опущены.

любой ряд вертикальных линий разделится на отрезки, обратно пропорциональные температурам. Из уравнений (13) и (14) видно, что для движения, параллельного оси объемов, поглощаемое тепло равно нулю, а совершаемая работа равна уменьшению энергии, тогда как для движения, параллельного оси энтропии, совершаемая работа равна нулю, а поглощаемое тепло равно увеличению энергии. Эти два утверждения являются верными как для бесконечно малых отрезков пути, так и для отрезков пути конечной длины. В общем случае работа для любого элемента пути равна произведению давления в этой части диаграммы на горизонтальную проекцию элемента пути. Поглощаемое тепло равно произведению температуры на вертикальную проекцию элемента пути.

Если мы хотим с помощью измерений на диаграмме найти значения интегралов $\int p dv$ и $\int t d\eta$, представляющих собой работу и теплоту для любого пути, или если мы хотим быстро оценить на глаз приближенные значения этих выражений или просто проиллюстрировать их смысл с помощью диаграммы, то во всех этих случаях диаграмма, которая сейчас рассматривается, будет иметь преимущества, так как на ней дифференциалы dv и $d\eta$ изображаются более просто и ясно, чем на любой другой диаграмме.

Но мы можем также определить работу и теплоту для любого пути посредством интегрирования по элементам площади с помощью формул, приведенных на с. 14—15:

$$W^C = H^C = \Sigma^C \frac{1}{\gamma} \delta A,$$

$$W^S = \Sigma^{[S,\, v'',\, p^0,\, v']} \frac{1}{\gamma} \delta A,$$

$$H^S = \Sigma^{[S,\, \eta'',\, t^0,\, \eta']} \frac{1}{\gamma} \delta A.$$

В отношении пределов интегрирования в этих формулах мы видим, что для работы по любому незамкнутому пути линия обхода составляется из самого пути, линии нулевого давления и двух вертикальных линий. Для теплоты соответствующего пути линия обхода составляется из самого пути, линии абсолютного нуля температуры и двух горизонтальных линий.

Поскольку знак γ, так же как и знак δA, будет неопределенным до тех пор, пока мы не решим, в каком направлении следует обходить площадь, чтобы она считалась положительной, то мы примем за положительную площадь, описанную в направлении движения часовой стрелки. Как мы увидим в дальнейшем, этот выбор вместе с предложенным ранее расположением осей объема и энтропии будет в большинстве случаев давать положительный знак для величины γ.

Значение γ на диаграмме, построенной рассматриваемым методом, будет зависеть от свойств тела, для которого построена диаграмма. В этом отношении данный метод отличается от всех других методов, детально обсуждавшихся в данной статье. Выражение для γ, зависящее только от изменения энергии, легко найти, сравнивая площадь и работу или теплоту для бесконечно малого четырехугольного контура, стороны которого параллельны осям.

Пусть таким контуром будет четырехугольник $N_1N_2N_3N_4$ (рис. 8). Предположим, что он описан в порядке нумерации, так что его площадь положительна. Обозначим через ε_1, ε_2, ε_3 и ε_4 энергии для каждого из четырех углов контура. Тогда работа, производимая на каждой из четырех сторон, начиная из N_1, равна: $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, 0, $\varepsilon_3 - \varepsilon_4$, 0. Следовательно, вся работа для четырехугольного контура равна

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4.$$

Так как четырехугольник бесконечно мал, то, обозначив его стороны через dv и $d\eta$, мы получим выражение, эквивалентное написанному выше:

$$-\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v\,\partial\eta}\,dv\,d\eta.$$

Разделив его на площадь $dvd\eta$ и обозначив масштаб работы и теплоты на диаграмме этого вида через $\gamma_{v,\eta}$, получим

$$\frac{1}{\gamma_{v,\eta}} = -\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial v\,\partial\eta} = \frac{\partial p}{\partial\eta} = -\frac{\partial t}{\partial v}. \qquad (15)$$

Два последних выражения для величины $1/\gamma_{v,\eta}$ показывают, что значение $\gamma_{v,\eta}$ в различных частях диаграммы будет пропорционально отрезкам, на которые вертикальные линии делятся системой равноотстоящих изобар, а также отрезкам, на которые горизонтальные линии делятся системой равноотстоящих изотерм. Эти результаты могут быть также получены непосредственно из утверждений, приведенных на с. 12—13.

Так как почти во всех случаях давление тела возрастает, если тело поглощает тепло без изменения объема, то производная $\partial p/\partial\eta$ обычно положительна. Также положительной будет и величина $\gamma_{v,\eta}$, если учесть предположение, сделанное относительно направления осей (с. 28), и определения положительной площади (с. 29).

Для подсчета работы и теплоты часто бывает полезно рассматривать деформации, необходимые для приведения диаграммы к одному из постоянных масштабов для работы и теплоты. Если диаграмма деформируется так, что каждая точка остается на той же самой вертикальной линии, но сдвигается по этой линии так, что все изобары становятся прямыми и горизонтальными линиями и располагаются друг от друга на расстояниях, пропорциональных разностям их давлений, то мы, очевидно, получим диаграмму объем-давление. Если же исходная диаграмма будет деформирована так, что каждая из точек остается на той же самой горизонтальной линии, но сдвигается по ней так, что изотермы становятся прямыми вертикальными линиями, отстоящими друг от друга на расстояния, пропорциональные разностям их температур, то диаграмма превратится, очевидно, в диаграмму энтропия-температура. Эти соображения позволяют нам подсчитать (аналогично тому, как было показано на с. 27) численно работу или теплоту для любого пути, заданного на диаграмме объем-энтропия, когда давление и температура известны для всех точек этого пути.

Отношение любого элемента площади на диаграммах объем-давление, или энтропия-температура, или на любой другой диаграмме, на которой

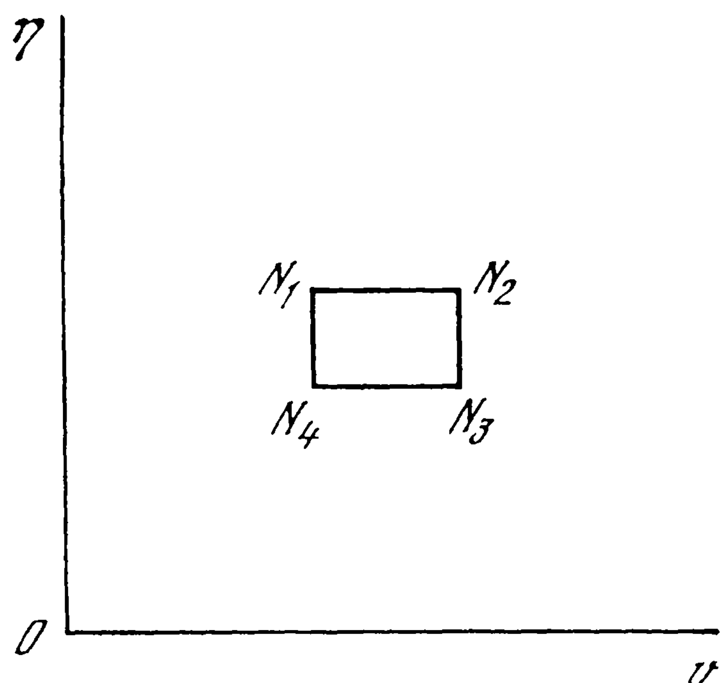


Рис. 8

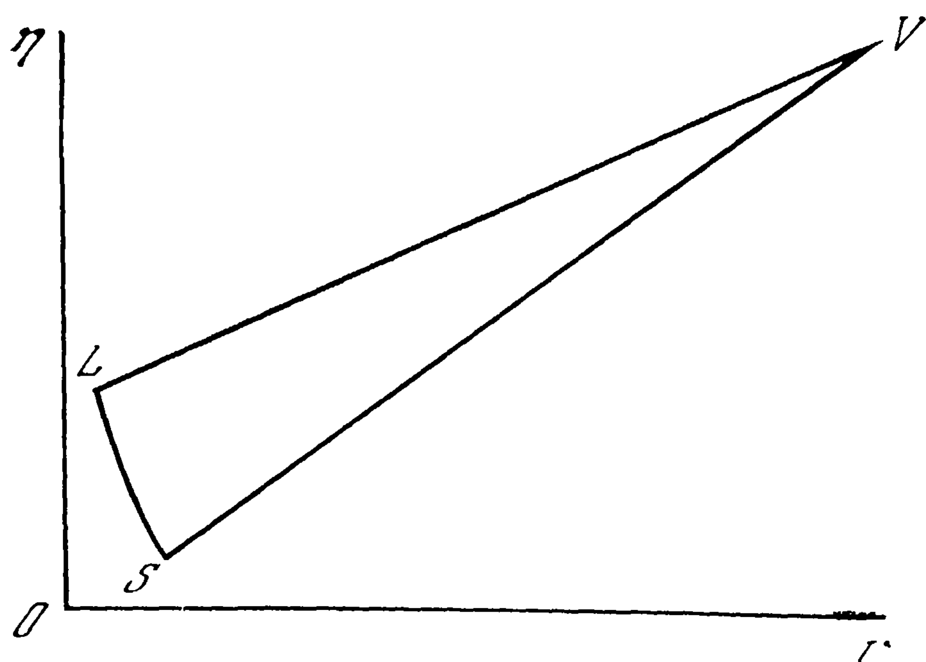


Рис. 9

масштаб работы и теплоты равен единице, к соответствующему элементу на диаграмме объем-энтропия равно $1/\gamma_{v,\eta}$ или $-\partial^2\varepsilon/\partial v\partial\eta$. Такие случаи, когда это отношение равно нулю или меняет знак, требуют особого внимания, так как тогда диаграммы с постоянным масштабом могут не дать удовлетворительного представления свойств тела, тогда как при использовании диаграмм объем-энтропия не возникает никаких затруднений или неудобств.

Так как $-\partial^2\varepsilon/\partial v\partial\eta = \partial p/\partial\eta$, то ясно, что значение этой величины равно нулю в той части диаграммы, которая соответствует телу, находящемуся частично в твердом, частично в жидком, а частично в парообразном состоянии. Свойства таких смесей очень просто и ясно изображаются на диаграмме объем-энтропия.

Обозначим через t' и p' температуру и давление смеси, не зависящие от соотношений количества пара, жидкости и твердого вещества. Кроме того, обозначим через V, L и S (рис. 9) точки диаграммы, указывающие объем и энтропию тела в трех названных состояниях [23], а именно, в состоянии пара с температурой t' и под давлением p', жидкости с той же температурой и под тем же давлением и твердого тела с теми же температурой и давлением. И, наконец, через v_V, η_V, v_L, η_L и v_S, η_S обозначим объемы и энтропии этих состояний. Положение точки, изображающей это тело, когда часть его представляет собой пар, часть — жидкость, а часть — твердое вещество (массы этих частей относятся как μ, ν и $1-\mu-\nu$), определяется уравнениями

$$v = \mu v_V + \nu v_L + (1-\mu-\nu)\, v_S,$$
$$\eta = \mu\eta_V + \nu\eta_L + (1-\mu-\nu)\, \eta_S,$$

где v и η — объем и энтропия смеси. Справедливость первого уравнения очевидна. Второе уравнение можно переписать в виде

$$\eta - \eta_S = \mu(\eta_V - \eta_S) + \nu(\eta_L - \eta_S),$$

или, умножая на t',

$$t'(\eta - \eta_S) = \mu t'(\eta_V - \eta_S) + \nu t'(\eta_L - \eta_S).$$

---

[23] Т. е. состояния пара V (vapor), жидкости L (liquid) и твердого тела S (solid). — *Примеч. ред.*

Левая часть этого уравнения представляет собой количество тепла, необходимое для перевода тела при постоянной температуре t' из состояния S в состояние рассматриваемой смеси. Слагаемые правой части представляют собой по отдельности количества тепла, необходимые для испарения части μ и сжижения части ν этого тела.

Значения v и η являются такими же, какими были бы координаты центра тяжести масс μ, ν и $1 - \mu - \nu$, расположенных в точках V, L и S [24]. Следовательно, та часть диаграммы, которая изображает смесь пара, жидкости и твердого тела, представляет собой треугольник VLS. Для этого треугольника температура и давление постоянны, т. е. изобара и изотерма здесь расходятся друг от друга, покрывая некоторую площадь. Линии постоянной энергии для равных разностей энергии представляют собой эквидистантные прямые. Так как $\partial\varepsilon/\partial v = -p'$ и $\partial\varepsilon/\partial\eta = t'$, то обе эти величины — постоянные внутри треугольника.

Этот случай на диаграммах объем-давление или энтропия-температура может быть представлен очень неполно, так как все точки на одной и той же вертикальной прямой в треугольнике VLS будут на диаграмме объем-давление изображаться единственной точкой, как имеющие одни и те же объем и давление. Точно так же все точки на одной и той же горизонтальной линии будут изображаться на диаграмме энтропия-температура одной точкой, поскольку они имеют одинаковые энтропию и температуру. На любой из этих диаграмм треугольник вырождается в прямую линию. Он должен вырождаться в линию на любой диаграмме с постоянным масштабом, так как его площадь на такой диаграмме должна равняться нулю. Это следует считать недостатком указанных диаграмм, поскольку существенно различным состояниям соответствует одна и та же точка. В результате любой замкнутый контур внутри треугольника VLS будет изображаться на всех диаграммах с постоянным масштабом двумя траекториями, наложенными одна на другую и противоположными по направлению. Это выглядит так, как если бы тело изменило свое состояние, а затем вернулось в результате обратного процесса в первоначальное состояние, проходя снова ту же последовательность состояний. Рассматриваемый контур действительно подобен такому сочетанию процессов в одном важном частном отношении, а именно, что $W = H = 0$, т. е. отсутствует превращение тепла в работу. Но сам факт, что возможен замкнутый контур без превращения тепла в работу, заслуживает отдельного рассмотрения.

Тело может иметь такие свойства, что в одной части диаграммы объем-энтропия $1/\gamma_{v,\eta}$, т. е. $\partial p/\partial\eta$ положительно, а в другой — отрицательно. Эти участки диаграммы можно разделить линией, на которой $\partial p/\partial\eta = 0$, или такой, на которой $\partial p/\partial\eta$ переходит скачком от положительных значений к

---

[24] Эти точки не лежат на одной прямой, за исключением того случая, когда

$$t'(\eta_V - \eta_S)/t'(\eta_L - \eta_S) = (v_V - v_S)/(v_L - v_S),$$

— условие, трудновыполнимое для какого-либо вещества. Числитель и знаменатель левой части этой пропорции представляют собой теплоту образования пара (из твердого состояния) и теплоту сжижения.

отрицательным [25]. (В некоторых частях диаграммы эти значения могут разделяться площадью, на которой $\partial p/\partial\eta = 0$.) При изображении таких случаев на любой диаграмме с постоянным масштабом мы встречаемся со следующим затруднением.

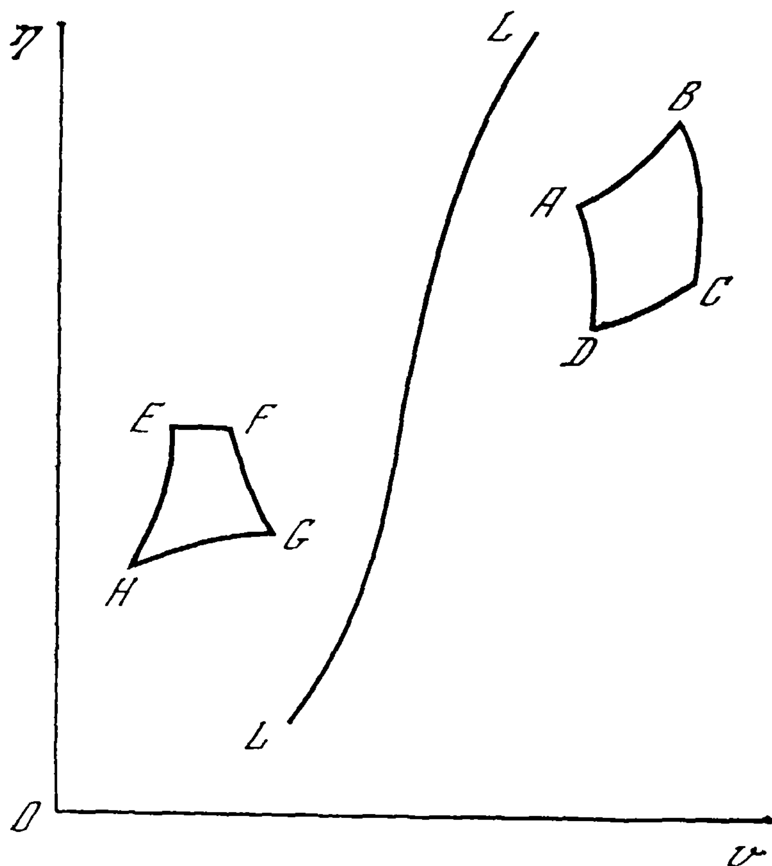


Рис. 10

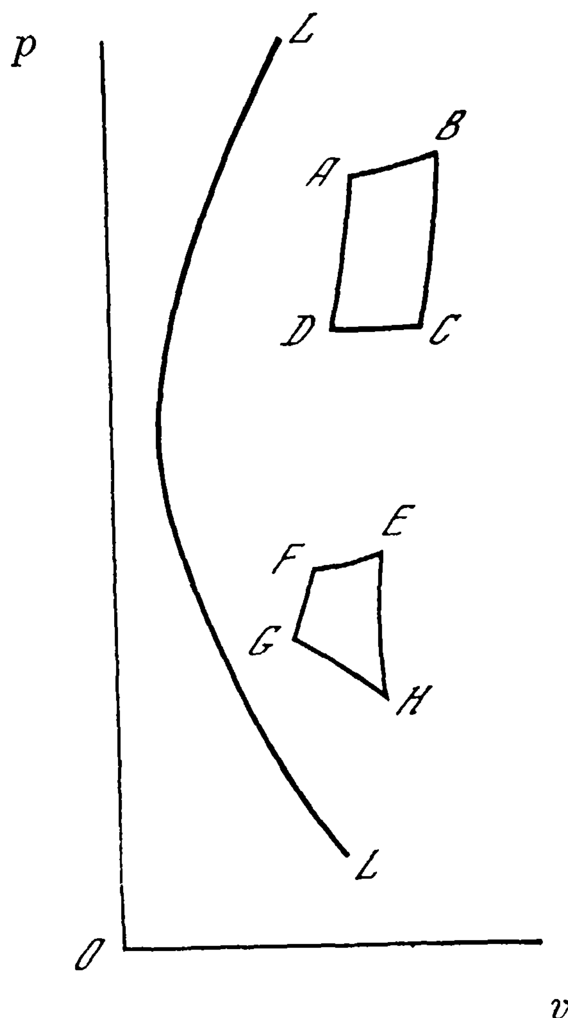


Рис. 11

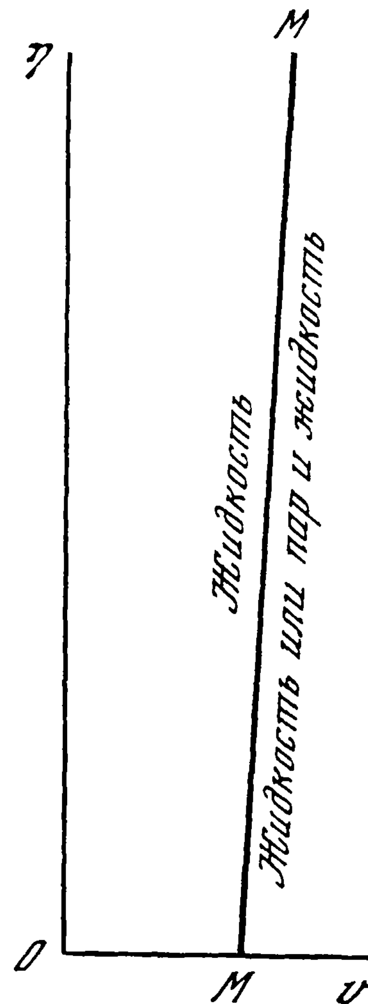


Рис. 12

Предположим, что справа от линии LL (рис. 10) на диаграмме объем-энтропия производная $\partial p/\partial\eta$ положительна, а слева — отрицательна. Тогда, если мы проведем произвольный контур $ABCD$ с правой стороны линии LL в направлении по часовой стрелке, то работа и теплота для этого контура будут положительными. Если же мы проведем любой контур $EFGH$ в таком же направлении, но с другой стороны линии LL, то для него работа и теплота будут отрицательными. Действительно,

$$W = H = \sum \frac{1}{\gamma_{v,\,\eta}} \delta A = \sum \frac{\partial p}{\partial \eta} \delta A,$$

а направление контуров соответствует в обоих случаях положительной площади. Если мы теперь превратим эту диаграмму в произвольную диаграмму с постоянным масштабом, то площади контуров, пропорциональные в каждом случае совершаемой работе, должны обязательно иметь противоположные знаки, т. е. направления обхода контуров должны быть противоположными. Будем предполагать, что на диаграмме с постоянным масштабом совершаемая работа положительна, когда обход контура совершается по часовой стрелке.

[25] Линия, изображающая различные состояния воды при ее максимальной плотности для различных постоянных давлений, является примером первого случая. Вещество, которое в жидком состоянии не обладает максимальной плотностью при постоянном давлении, но которое расширяется при затвердевании, служит примером второго случая.

Тогда на этой диаграмме контур *ABCD* будет иметь это направление, а контур *EFGH* — противоположное (рис. 11). Если теперь представить себе бесконечное число контуров с каждой стороны от линии *LL* на диаграмме объем-энтропия, то будет ясно, что, для того чтобы преобразовать такую диаграмму в диаграмму с постоянным масштабом так, чтобы все контуры по одну сторону линии *LL* изменили свое направление, а по другую не изменили, нужно *перегнуть* диаграмму вдоль этой линии. Тогда точки по одну сторону линии *LL* на диаграмме с постоянным масштабом не соответствуют каким-либо состояниям тела, в то время как по другую сторону этой линии каждая точка, по крайней мере на некотором расстоянии от нее, соответствует двум различным состояниям тела, которые на диаграмме объем-энтропия изображаются точками, лежащими на противоположных сторонах от линии *LL*. Таким образом, в некоторой части этой области мы получаем две наложенные друг на друга диаграммы, которые необходимо тщательно различать. Если это сделано, например, с помощью разной окраски, штриховки или каким-нибудь другим способом, и мы помним, что между наложенными друг на друга диаграммами нет непрерывного перехода, разве что вдоль пограничной линии *LL*, то все общие теоремы, рассмотренные в этой статье, могут быть сразу же приложены к диаграмме. Однако и для глаз, и для воображения такой чертеж представляется значительно более запутанным, чем диаграмма объем-энтропия.

Если $\partial p/\partial \eta = 0$ для линии *LL*, то возникает другое неудобство при использовании любой диаграммы с постоянным масштабом. Оно состоит в следующем: в окрестности линии *LL* величина $\partial p/\partial \eta$ (т. е. $1/\gamma_{v,\eta}$) очень мала, и поэтому на диаграмме с постоянным масштабом площади будут очень сильно уменьшены по сравнению с соответствующими площадями на диаграмме объем-энтропия. Поэтому на диаграммах с постоянным масштабом либо изохоры, либо изоэнтропы, либо и те и другие будут тесниться друг к другу вблизи линии *LL*, и эта часть диаграммы неизбежно будет неясной.

Однако может случиться, что и на диаграмме объем-энтропия одна и та же точка будет изображать два различных состояния тела. Это наблюдается в случае жидкости, которая может превращаться в пар. Пусть *MM* (рис. 12) — линия, изображающая состояния жидкости, граничащие с областью сосуществования жидкости и пара. Эта линия будет проходить вблизи оси энтропии и почти параллельно ей. Если тело находится в состоянии, изображаемом точкой на линии *MM*, и подвергается сжатию без добавления или отвода тепла, то оно, конечно, останется жидким. Следовательно, точки плоскости непосредственно слева от *MM* соответствуют просто жидкости. Если, с другой стороны, начальный объем тела в этом состоянии увеличить без добавления или отвода тепла, то жидкость или частично испарится, если соблюдаются условия, необходимые для испарения (относящиеся к телу, окружающему рассматриваемую жидкость, и т. д.), или тело останется жидким, если эти условия не выполняются. Следовательно, каждая точка справа от *MM* и достаточно близкая к этой линии соответствует двум различным состояниям тела, в одном из которых тело частично парообразное, а в другом — полностью жидкое. Если считать, что точки

соответствуют смеси пара и жидкости, то они образуют одну диаграмму, а если считать, что точки изображают только жидкость, то они образуют совершенно иную диаграмму, накладывающуюся на первую. Эти диаграммы, очевидно, нигде не переходят непрерывно друг в друга, за исключением линии MM. Можно считать, что они находятся на различных листах, склеенных вдоль линии MM. В самом деле, тело не может перейти из состояния частичного испарения в жидкое состояние нигде, кроме этой линии. Обратный же процесс осуществим: тело может перейти из состояния перегретой жидкости в состояние равновесия ее с паром, если выполнены упомянутые выше условия испарения или если увеличение объема превзошло некоторый определенный предел. Однако этот переход совершается не путем постепенных изменений или обратимых процессов. После такого изменения точка, изображающая состояние тела, будет находиться в положении, отличном от занимаемого ею ранее, но само изменение состояния нельзя правильно отобразить какой-либо кривой, так как в процессе этого изменения в теле не соблюдаются условия однородности температуры и давления, которые в данной статье считаются выполненными и которые являются обязательными для обсуждаемых графических методов (см. примечание 3 на с. 9).

Из двух наложенных друг на друга диаграмм та диаграмма, которая изображает просто жидкость, является продолжением диаграммы с левой стороны от MM. Изобары, изотермы и линии постоянной энергии переходят с одной диаграммы на другую без резкого изменения направления и кривизны. Но та диаграмма, которая соответствует смеси пара и жидкости, будет иметь совершенно другой вид. Изображаемые на ней изобары и изотермы будут, вообще говоря, идти под углом к соответствующим линиям на диаграмме для одной жидкости. Линии постоянной энергии на диаграмме смеси и на диаграмме одной жидкости будут, вообще говоря, иметь различную кривизну на линии MM, но не будут различаться по направлению, так как $\partial\varepsilon/\partial v = -p$ и $\partial\varepsilon/\partial\eta = t$.

Что касается линии, отделяющей просто жидкость от смеси жидкости и твердого вещества, то для некоторых веществ, например для воды, положение остается совершенно таким же.

В этих случаях неудобство, связанное с тем, что диаграммы накладываются друг на друга, невозможно устранить каким-либо изменением правил построения диаграмм. Действительно, никакое искривление не может свести три листа, соединенных по линии MM (один слева и два справа), на одну плоскую поверхность без их наложения друг на друга. Поэтому такие случаи в корне отличаются от тех, когда наложение связано с неудачным методом изображения.

Чтобы найти вид диаграммы объем-энтропия для идеального газа, можно положить в уравнении (D) на с. 20 ε постоянной, что приводит к следующему уравнению для изотерм и линий постоянной энергии:

$$\eta = a \ln v + \text{const}.$$

Положив в уравнении (G) $p = \text{const}$, получим следующее уравнение для изобар:

$$\eta = (a + c) \ln v + \text{const}.$$

Заметим, что все линии постоянной энергии и изотермы могут быть проведены по одному и тому же шаблону так же, как и изобары.

Для паров в некоторой части диаграммы ситуация будет почти такой же. На том участке диаграммы, который соответствует смеси жидкости и пара, изотермы, совпадающие, разумеется, с изобарами, являются прямыми. Действительно, если тело испаряется при постоянных давлении и температуре, то количество поглощаемого тепла пропорционально приращению объема, следовательно, и приращение энтропии пропорционально приращению объема. Так как $\partial\varepsilon/\partial v = -p$ и $\partial\varepsilon/\partial\eta = t$, то любая изотерма пересекается под одним и тем же углом со всеми линиями постоянной энергии и делится на равные отрезки равноотстоящими друг от друга изоэнергетическими линиями. Последнее свойство полезно при проведении системы равноотстоящих линий постоянной энергии.

РАСПОЛОЖЕНИЕ ИЗОХОР, ИЗОБАР, ИЗОТЕРМ И ИЗОЭНТРОП В ОКРЕСТНОСТИ ТОЧКИ

Расположение изохор, изобар, изотерм и изоэнтроп, проведенных через одну и ту же произвольную точку, не изменяется ни при какой деформации поверхности, на которой построена диаграмма, в отношении порядка, в котором они следуют друг за другом вокруг этой точки, а также направлений возрастания объема, давления, температуры и энтропии вдоль этих линий [26]. Это расположение определяется некоторыми наиболее характерными термодинамическими свойствами тела в рассматриваемом состоянии и в свою очередь служит для установления этих свойств. А именно, ход этих линий определяется величиной $(\partial p/\partial\eta)_v$ — положительна ли она, отрицательна или равна нулю, т. е. в соответствии с тем, вызывает ли нагревание тела при постоянном объеме увеличение или уменьшение его давления. Ход этих линий определяется также характером внутреннего термодинамического равновесия в теле — будет ли оно устойчивым или безразличным (неустойчивое равновесие, разумеется, не рассматривается, это тема для отвлеченных спекуляций).

Рассмотрим сначала случай, когда $(\partial p/\partial\eta)_v$ положительно, а равновесие устойчиво. Так как в рассматриваемой точке $(\partial p/\partial\eta)_v$ не обращается в нуль, то существует определенная изобара, проходящая через эту точку, и с одной стороны этой линии давление больше, чем на самой линии, а с другой меньше. Поскольку $(\partial t/\partial v)_\eta = -(\partial p/\partial\eta)_v$, то же самое относится и к изотерме. Будет удобно считать ту сторону от изохоры, изобары и т. д., в которую объем, давление и т. д., возрастают, *положительной* стороной этих линий. Условие устойчивости требует, чтобы при постоянном давлении температура возрастала с поглощением тепла, следовательно, с увеличением энтропии. Это можно

[26] Здесь принимается, что в окрестности рассматриваемой точки каждая точка на диаграмме отображает только одно состояние тела. Утверждения, доказываемые на последующих страницах, нельзя без некоторых изменений применять к точкам на линии, где соединяются две наложенные друг на друга диаграммы (см. с. 33—36).

записать в виде $(\partial t/\partial \eta)_p > 0$[27]. Условие устойчивости требует также, чтобы при отсутствии передачи тепла давление возрастало при уменьшении объема, т. е. $(\partial p/\partial v)_\eta < 0$. Проведем теперь через рассматриваемую точку A (рис. 13) изохору vv' и изоэнтропу $\eta\eta'$ и обозначим положительные стороны этих линий, как это сделано на рисунке. Условия $(\partial p/\partial \eta)_v > 0$ и $(\partial p/\partial v)_\eta < 0$ требуют, чтобы давление в точках v и η было больше, чем в A, и, следовательно, чтобы изобара проходила как pp', а ее положительная сторона была там, где она показана на рисунке. Кроме того, условия $(\partial t/\partial v)_\eta < 0$ и $(\partial t/\partial \eta)_p > 0$ требуют, чтобы температура в η и p была больше, чем в A, и, следовательно, чтобы изотерма имела направление tt' и ее положительная сторона соответствовала бы показанной на рисунке. Так как неравенство $(\partial t/\partial \eta)_p > 0$ не обязано выполняться, то линии pp' и tt' могут касаться друг друга в A, но при условии, что они пересекаются, имея такое же расположение относительно точки A, какое указано на рисунке, т. е. они должны испытывать касание второго (или любого четного) порядка [28]. Но условие $(\partial p/\partial \eta)_v > 0$, и, следовательно, $(\partial t/\partial v)_\eta < 0$ не допускают соприкосновения ни линий pp' и vv', ни линий tt' и $\eta\eta'$.

Если производная $(\partial p/\partial \eta)_v$ остается положительной, но равновесие безразличное, то тело может изменять свое состояние без изменения температуры или давления, т. е. изотермы и изобары будут совпадать. Эти линии пройдут, как показано на рис. 13, за тем исключением, что изотерма и изобара наложатся друг на друга.

Подобным образом, если $(\partial p/\partial \eta)_v < 0$, то можно доказать, что для устойчивого равновесия линии располагаются так, как показано на рис. 14, и таким же образом для безразличного равновесия — за тем исключением, что линии pp' и tt' сольются [29].

---

[27] Так как запись $\partial t/\partial \eta$ применяется для обозначения предела отношения dt к $d\eta$, то не совсем точно говорить, что условие устойчивости требует, чтобы $(\partial t/\partial \eta)_p > 0$. Это условие требует лишь, чтобы отношение разностей температуры и энтропии между рассматриваемой точкой и любой другой бесконечно близкой к ней и находящейся на той же самой изобаре, было положительным. Не является необходимым, чтобы предел этого отношения был положительным.

[28] Пример этого, несомненно, можно найти в критической точке жидкости. См. *Andrews T.* On the continuity of the gaseous and liquid states of matter.— Phil. Trans., 1869, 159, p. 575.

Если изотермы и изобары испытывают простое касание в A, то они будут иметь по одну сторону точки такие направления, которые соответствуют неустойчивому равновесию. Линия, проведенная на диаграмме через все такие точки, образует границу *возможной* части диаграммы. Может оказаться, что та часть диаграммы жидкости, которая изображает перегретую жидкость, будет с одной стороны ограничена такой линией.

[29] Когда говорят, что расположение линий на диаграмме должно быть таким, как на рис. 13 или на рис. 14, то не исключается случай, когда рисунки (13 или 14) следует перевернуть, чтобы они соответствовали диаграмме. Однако если диаграмма построена любым из методов, упоминавшихся в этой статье, и если направления осей будут такими, как мы предполагали, то соответствие с рис. 13, так же как и с рис. 14, для диаграмм объем-энтропия будет соблюдаться *без инверсии* линий. Однако для диаграмм объем-давление и энтропия-температура или для диаграмм, на которых $x = \ln v$ и $y = \ln p$ или $x = \eta$, $y = \ln t$, необходима инверсия.

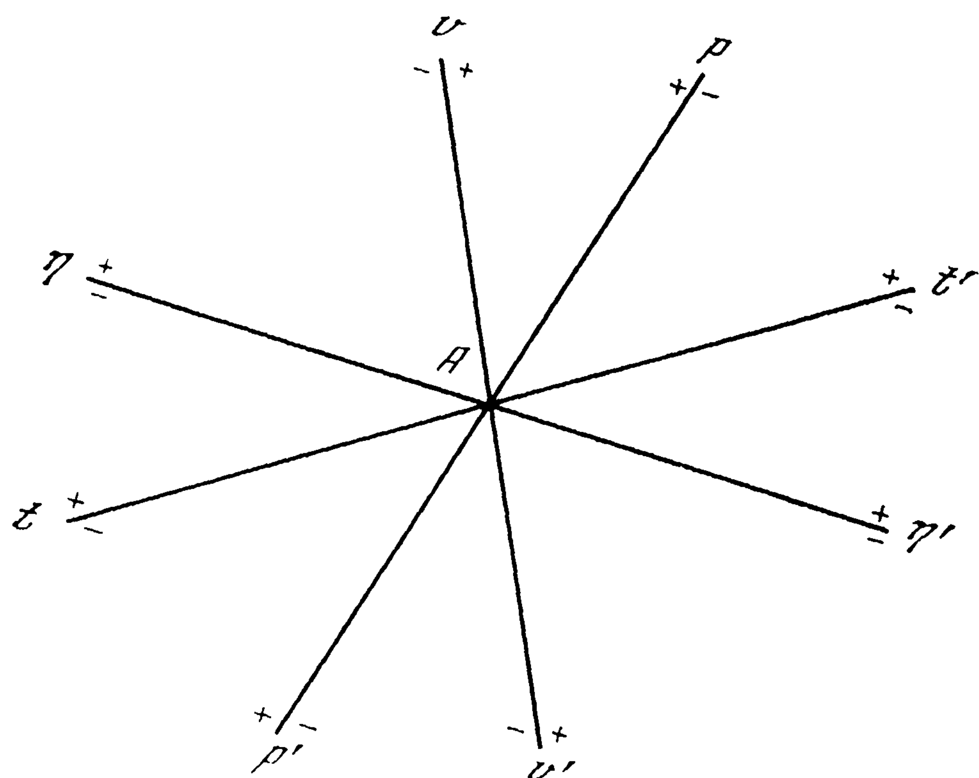


Рис. 13

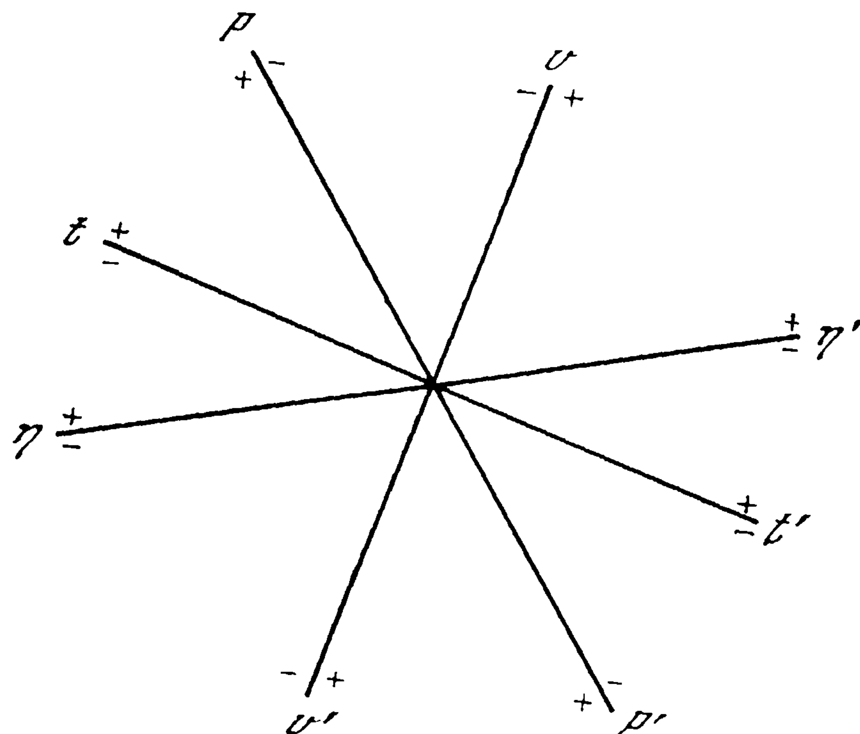


Рис. 14

Условие $(\partial p/\partial \eta)_v = 0$ содержит значительное число возможных случаев, которые следует различать. Достаточно упомянуть наиболее часто встречающиеся.

В области устойчивого равновесия может оказаться, что $(\partial p/\partial \eta)_v = 0$ вдоль некоторой линии, с одной стороны которой $(\partial p/\partial \eta)_v > 0$, а с другой $(\partial p/\partial \eta)_v < 0$. В любой точке такой линии изобары будут касательными к изохорам, а изотермы — к изоэнтропам. (См., однако, примечание на с. 36.)

В области безразличного равновесия для смеси двух различных состояний вещества, когда изотермы и изобары совпадают, может встретиться линия, которая имеет тройственный характер, являясь одновременно изохорой, изотермой и изобарой. Для такой кривой $(\partial p/\partial \eta)_v = 0$. Если $(\partial p/\partial \eta)_v$ имеет противоположные знаки на противоположных сторонах этой линии, то она будет изотермой максимальной или минимальной температуры [30].

Случай, когда тело находится частично в твердом состоянии, частично в жидком, а частично в парообразном, уже достаточно обсуждался (см. с. 31).

Расположение изохор, изобар и т. д., приведенное на рис. 13, непосредственно указывает знак любой частной производной вида $(\partial u/\partial w)_z$. Здесь u, w, z соответствуют любым из величин v, p, t, η (и ε, если добавить на рисунке линию равной энергии). Величина такой частной производной будет определена, если указана скорость возрастания v, p и т. д., например по изохоре и другим линиям, проведенным для значения v и т. д. в точке A и для значений, отличающихся от них на малую величину. Например, величина $(\partial p/\partial v)_\eta$ будет определяться отношением отрезков, отсекаемых на изоэнтропе двумя изо-

[30] Так как некоторые жидкости при затвердевании расширяются, а другие сжимаются, то возможно, что существуют жидкости, которые затвердевают либо с расширением, либо без изменения объема, либо со сжатием, в зависимости от давления. Если какие-нибудь из таких жидкостей существуют, то они служат примером упомянутого выше случая.

хорами и двумя изобарами, на которых разности объема и давления имеют одно и то же численное значение. Случай, когда в числителе или в знаменателе появляются W или H вместо функции состояния тела, может быть сведен к предыдущим путем подстановки pdv вместо dW или $td\eta$ вместо dH.

В предыдущем рассмотрении были приняты уравнения, выражающие основные принципы термодинамики в аналитической форме, и наша цель состояла лишь в том, чтобы показать, как те же самые соотношения могут быть выражены геометрически. Однако, исходя из первого и второго законов в том виде, в котором они обычно формулируются, можно легко прийти к тем же самым результатам без помощи аналитических формул — например, прийти к понятиям энергии, энтропии и абсолютной температуры по самой структуре диаграммы, без аналитических определений этих величин, и получить различные свойства диаграмм без аналитического выражения термодинамических свойств, которые они отображают. Такой путь был бы более подходящим для демонстрации независимости и достаточности графического метода, но, по-видимому, менее удобным для исследования сравнительных преимуществ и недостатков различных графических методов.

Возможность рассмотрения термодинамики жидкости графическими методами, аналогичными описанным, проистекает, очевидно, из того факта, что для состояния рассматриваемого тела, как и для положения точки на плоскости, возможны два и только два независимых изменения. Следует, может быть, заметить, что когда диаграмма применяется только для демонстрации или иллюстрации общих теорем, то нет необходимости использовать какой-либо определенный метод построения диаграммы, хотя это и и может оказаться удобным. Достаточно только предположить, что различные состояния тела непрерывно отображаются точками на плоскости.

МЕТОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ПОВЕРХНОСТЕЙ[1]

Основные термодинамические свойства жидкости или газа определяются соотношениями, связывающими объем, давление, температуру, энергию и энтропию данной массы жидкости в состоянии термодинамического равновесия. То же самое справедливо и для твердых тел, если рассматривать их свойства в таких процессах, когда давление вблизи любой точки тела одинаково по всем направлениям. Но все соотношения между этими пятью величинами для любого вещества (три независимых уравнения) можно получить из единственного соотношения, связывающего объем, энергию и энтропию данного вещества. Это может быть сделано с помощью общего уравнения[2]

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv, \qquad (1)$$

или

$$p = -\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\eta}, \qquad (2)$$

$$t = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \eta}\right)_{v}, \qquad (3)$$

где v, p, t, ε и η обозначают соответственно объем, давление, абсолютную температуру, энергию и энтропию рассматриваемого тела. Индекс при производной указывает величину, которая при дифференцировании считается постоянной.

ИЗОБРАЖЕНИЕ ОБЪЕМА, ЭНТРОПИИ, ЭНЕРГИИ, ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Соотношение между объемом, энтропией и энергией проще всего можно представить при помощи поверхности, если считать, что прямоугольные координаты различных точек поверхности равны объему, энтропии и энергии тела в различных его состояниях. Представляет интерес исследовать свойства такой поверхности, которую мы будем называть *термодинамической поверхностью* тела, для которого она построена[3].

Для определенности придадим осям v, η и ε такие направления, которые

---

[1] A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces.— Trans. Connect. Acad., 1873, II, Dec., p. 382—404.

[2] По поводу вида этого уравнения и единиц измерения входящих в него величин см. с. 10.

[3] Проф. Дж. Томсон предложил и использовал поверхность, координаты которой пропорциональны объему, давлению и температуре тела (*Thomson J.*— Proc. Roy. Soc., 1871, 20, p. 1; Phil. Mag., 1871, 13, p. 227). Очевидно, однако, что соотношение между объемом, давлением и температурой дает менее полное представление о свойствах тел, чем соотношение, связывающее объем, энтропию и энергию. Действительно, в то время как первое соотношение полностью определяется последним и может быть получено из него с помощью дифференцирования, второе соотношение отнюдь не определяется первым.

обычно приписываются осям X, Y и Z (v возрастает вправо, η — вперед и ε — вверх). Тогда давление и температура состояния, изображаемого любой точкой поверхности, будут равны тангенсам углов наклона поверхности к горизонтальной плоскости в этой точке, причем углы отсчитываются в плоскостях, перпендикулярных соответственно осям η и v (см. уравнения (2) и (3)). Следует отметить, однако, что в первом случае угол наклона измеряется вверх от направления *уменьшения* v, а во втором случае — вверх от направления *возрастания* η. Следовательно, касательная плоскость в любой точке показывает температуру и давление изображаемого состояния. Удобно говорить, что плоскость представляет определенные давление и температуру, если тангенсы ее углов с горизонтальной плоскостью, измеренных указанным способом, равны этим значениям давления и температуры.

Прежде чем продвинуться дальше, полезно выяснить, что́ в построенной таким способом поверхности существенно и что́ произвольно. Положение плоскости $v = 0$ относительно поверхности, очевидно, фиксировано, но положение плоскостей $\eta = 0$ и $\varepsilon = 0$ является произвольным, если фиксировано только направление осей η и ε. Это следует из характера определений энтропии и энергии, каждое из которых содержит произвольную постоянную. Поскольку мы можем положить $\eta = 0$ и $\varepsilon = 0$ для какого угодно состояния тела, то можно поместить начало координат в любую точку плоскости $v = 0$. Далее, из формы уравнения (1) очевидно, что, каким бы образом мы ни меняли единицы измерения объема, энтропии и энергии, всегда можно так изменить единицы температуры и давления, чтобы уравнение осталось справедливым в том же виде без введения констант. Легко видеть, как отразится на нашей поверхности изменение единиц объема, энтропии и энергии. Проекции расстояний между точками поверхности на направление любой оси координат изменяются обратно пропорционально изменению соответствующей единицы. Эти соображения позволяют в известной мере предвидеть общие свойства поверхности, которые нам предстоит исследовать. А именно, эти свойства должны быть таковы, чтобы на них не отражалось ни одно из указанных выше изменений. Например, мы можем найти свойства, относящиеся к плоскости $v = 0$ (скажем, вся поверхность должна быть расположена обязательно с положительной стороны этой плоскости), но мы не можем рассчитывать, что удастся отыскать свойства, которые относятся к плоскостям $\eta = 0$ или $\varepsilon = 0$ и которые выделяют их по сравнению с другими параллельными им плоскостями. Можно еще добавить, что поскольку объем, энтропия и энергия тела равны сумме объемов, энтропий и энергий его частей, то построенные указанным способом поверхности (для тел, различающихся только по количеству, но не по природе вещества) будут подобны друг другу, так как их линейные размеры будут пропорциональны количеству вещества.

СВОЙСТВА ТОЙ ЧАСТИ ПОВЕРХНОСТИ, КОТОРАЯ СООТВЕТСТВУЕТ НЕГОМОГЕННЫМ СОСТОЯНИЯМ

Этот способ изображения объема, энтропии, энергии, давления и температуры тела применим как тогда, когда различные части тела находятся в различных состояниях (при этом всегда предполагается, что все тело находится

в состоянии термодинамического равновесия), так и в том случае, когда состояние тела во всех его частях однородно. Действительно, тело как целое имеет определенный объем, энтропию и энергию так же, как и определенные давление и температуру. Поэтому применимость общего уравнения (1) не зависит от того, однородны состояния различных частей тела или различны [4]. Отсюда ясно, что термодинамическую поверхность, по крайней мере для многих веществ, можно разделить на две части, одна из которых представляет гомогенные, а другая — негомогенные состояния. Мы увидим далее, что если задана первая часть поверхности, то вторую можно легко построить, как, впрочем, и следовало ожидать. Поэтому можно назвать первую часть поверхности первичной поверхностью, а вторую часть — производной поверхностью.

Чтобы установить свойства производной поверхности и ее связь с первичной поверхностью в достаточной степени для того, чтобы построить первую, если задана вторая, необходимо воспользоваться только тем фактом, что объем, энтропия и энергия тела в целом равны соответственно сумме объемов, энтропий и энергий отдельных его частей, тогда как давление и температура тела равны давлению и температуре каждой его части в отдельности. Начнем

---

[4] В этом уравнении, однако, содержится предположение, что изменения в состоянии тела, к которым относятся величины dv, $d\eta$ и $d\varepsilon$, таковы, что их можно произвести *обратимо* посредством расширения и сжатия или добавления и отвода тепла. Поэтому, когда тело состоит из частей, находящихся в различных состояниях, необходимо, чтобы эти состояния были такими, что любое из них могло бы переходить в другое без заметного изменения давления или температуры. В противном случае к дифференциальному уравнению (1) пришлось бы добавить предположение, что весовые соотношения между частями тела, находящимися в различных состояниях, остаются все время неизменными. Но при таком ограничении это уравнение, если применять его к системе с различными состояниями, стало бы непригодным для поставленной нами цели. Можно, однако, исключить те случаи, когда состояния считаются химически различными,— такие случаи выходят за пределы настоящей работы. Тогда высказанное нами предположение (о том, что любое из двух сосуществующих состояний может переходить в другое без заметного изменения давления или температуры) оправдывается опытом, по крайней мере как приближенно справедливое, если одно из состояний является жидким. Но когда оба состояния являются твердыми, то необходимая подвижность частей тела отсутствует. Поэтому следует иметь в виду, что у нас нет намерений распространять без ограничений приводимое ниже рассмотрение систем из нескольких состояний на те исключительные случаи, когда мы имеем дело с двумя различными твердыми состояниями одного и того же вещества при одинаковых давлениях и температурах. Можно еще добавить, что термодинамическое равновесие между двумя такими твердыми состояниями одного и того же вещества так же отличается от равновесия в том случае, когда одно из состояний жидкое, как в статике отличается равновесие, поддерживаемое трением, от равновесия в механизме без трения. В последнем случае активные силы уравновешены таким образом, что самое ничтожное изменение силы вызывает движение в том или ином направлении.

Необходимость другого ограничения вызвана тем обстоятельством, что в последующем рассмотрении не принимаются во внимание величина и форма ограничивающих тело поверхностей и поверхностей раздела. Таким образом, полученные результаты будут, вообще говоря, строго применимы только в тех случаях, когда влиянием этих деталей можно пренебречь. Поэтому, когда мы будем говорить, что два состояния вещества соприкасаются, нужно подразумевать, что разделяющая их поверхность является плоской. Рассмотрение вопроса в более общей форме потребовало бы введения соображений, относящихся к теориям капиллярности и кристаллизации.

со случая, когда одна часть тела является твердой, другая жидкой и третья парообразной. Точка, определяемая объемом, энтропией и энергией такой системы, будет находиться в центре тяжести масс, пропорциональных массам твердой части, жидкости и пара, если поместить эти вспомогательные массы в трех точках первичной поверхности, отображающих соответственно состояния целиком твердого, целиком жидкого и целиком парообразного тела, причем каждое из таких состояний находится при температуре и давлении составной системы. Следовательно, та часть поверхности, которая изображает составную систему из твердого вещества, жидкости и пара, представляет собой плоский треугольник с вершинами в упомянутых точках. Тот факт, что поверхность является в данном случае плоской, означает, что давление и температура изображаемой системы постоянны. При этом их численные значения определяются наклоном плоскости. Кроме того, поскольку эти значения одинаковы для всей системы и для трех различных гомогенных состояний, соответствующих ее различным частям, то плоскость треугольника является во всех его вершинах касательной к первичной поверхности: в одной вершине — к той части первичной поверхности, которая изображает твердое тело, в другой — к части поверхности, изображающей жидкость, и в третьей — к части, соответствующей пару.

Если тело представляет собой систему из двух различных гомогенных состояний, то точка, отображающая систему, совпадает с центром тяжести масс, пропорциональных массам частей тела в двух различных состояниях. Эти вспомогательные массы должны быть помещены в те точки первичной поверхности, которые изображают два разных состояния (т. е. в точки, изображающие объем, энтропию и энергию тела при том предположении, что вся масса тела находится последовательно в двух гомогенных состояниях его частей). Искомая точка будет поэтому лежать на прямой, соединяющей обе указанные точки. Так как давление и температура вдоль этой линии, очевидно, постоянны, то одна и та же плоскость может одновременно служить касательной к производной поверхности вдоль всей этой линии и к первичной поверхности на концах отрезка [5]. Если теперь предположить, что температура

[5] Здесь показано, что если два различных состояния вещества могут продолжительное время находиться в контакте друг с другом, то точки, изображающие эти состояния на термодинамической поверхности, имеют общую касательную плоскость. В дальнейшем мы увидим, что справедливо также обратное. Т. е. если две точки на термодинамической поверхности имеют общую касательную плоскость, то изображаемые ими состояния таковы, что могут сосуществовать друг с другом продолжительное время Мы увидим также, чем определяется направление такого изменения, которое не является непрерывным и возникает при соприкосновении двух различных состояний с одинаковыми давлением и температурой, если для таких состояний отсутствует общая касательная плоскость.

Легко выразить это условие аналитически Разбив его на условия, что касательные плоскости должны быть параллельными и что они должны пересекать ось ε в одной и той же точке, получим уравнения

$$p' = p'', \quad (\alpha)$$

$$t' = t'', \quad (\beta)$$

$$\varepsilon' - t'\eta' + p'v' = \varepsilon'' - t''\eta'' + p''v'', \quad (\gamma)$$

где одним и двумя штрихами помечены буквы, относящиеся к разным состояниям [1]

и давление системы меняются, то две упомянутые точки первичной поверхности, линия, которая соединяет их по производной поверхности, и касательная плоскость будут изменять свое положение. Однако приведенные выше соотношения при этом сохраняются. Можно представить себе движение касательной плоскости как такое скольжение ее по первичной поверхности, что она остается все время касательной к последней в двух точках. Но так

Если имеются три состояния, которые могут сосуществовать, то для них должны выполняться уравнения

$$p' = p'' = p''',$$

$$t' = t'' = t''',$$

$$\varepsilon' - t'\eta' + p'v' = \varepsilon'' - t''\eta'' + p''v'' = \varepsilon''' - t'''\eta''' + p'''v'''.$$

Эти результаты интересны тем, что они показывают, каким образом мы могли бы предвидеть, возможно или нет сосуществование двух данных состояний вещества с одинаковыми давлением и температурой. Разумеется, верно, что значения ε и η не могут быть найдены, подобно значениям v, p и t, просто путем измерений, проведенных для данного вещества в двух рассматриваемых состояниях. Чтобы определить значение величины $\varepsilon'' - \varepsilon'$ или $\eta'' - \eta'$, необходимо произвести измерения в ходе процесса, посредством которого вещество переводится из одного состояния в другое. *Но при этом переходе два данных состояния не обязаны находиться в контакте друг с другом*, и, по крайней мере в некоторых случаях, измерения могут производиться в таких процессах, при которых состояние тела все время остается гомогенным. Так, из опытов д-ра Эндрьюса (*Andrews T.*— Phil. Trans., 1869, 159, p. 575) мы знаем, что углекислоту можно перевести из любого из состояний, которые обычно называют жидкими, в любое из состояний, обычно называемых газообразными, без нарушения ее гомогенности. Предположим, что удалось осуществить такой переход из жидкого состояния в газообразное с теми же значениями давления и температуры, производя в процессе перехода необходимые измерения. Тогда можно предсказать, что произойдет, если жидкое и газообразное состояния данного вещества привести в соприкосновение — будет ли происходить испарение, или конденсация, или состояния останутся неизменными,— хотя бы даже мы никогда не наблюдали сосуществования этих двух состояний или любых других двух состояний этого же вещества.

Уравнение (γ) можно привести к такому виду, когда сразу станет очевидной его справедливость для случая двух состояний, которые могут переходить друг в друга при постоянных давлении и температуре. Если подставить вместо p'' и t'' равнозначные величины p' и t', то уравнение можно записать в виде

$$\varepsilon'' - \varepsilon' = t'(\eta'' - \eta') - p'(v'' - v').$$

Левая часть этого уравнения представляет собой разность энергий двух состояний, а два члена в правой части равны соответственно полученной теплоте и произведенной работе при переходе тела из одного состояния в другое. Это уравнение можно получить также непосредственно из общего уравнения (1) с помощью интегрирования.

Хорошо известно, что когда два жидких состояния соприкасаются по искривленной поверхности, то вместо (α) мы имеем

$$p'' - p' = T\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'}\right),$$

где r и r' — главные радиусы кривизны поверхности соприкосновения в любой точке (положительные, если вогнутая часть поверхности обращена к тому состоянию, которому соответствует p''), а T — величина, называемая *поверхностным натяжением*. Уравнение (β) остается, однако, справедливым и для указанных случаев, и нетрудно показать, что то же самое верно для уравнения (γ). Другими словами, касательные плоскости в тех точках термодинамической поверхности, которые отображают оба жидких состояния, пересекаются с плоскостью $v = 0$ по той же линии, что и в случае плоской границы раздела.

как она в то же время касается производной поверхности по линиям, соединяющим такие точки, то, очевидно, производная поверхность является развертывающейся и образует часть огибающей поверхности для последовательных положений скользящей плоскости. Как мы увидим в дальнейшем, форма первичной поверхности такова, что плоскость двойного касания нигде ее не пересекает, так что это скольжение является физически возможным.

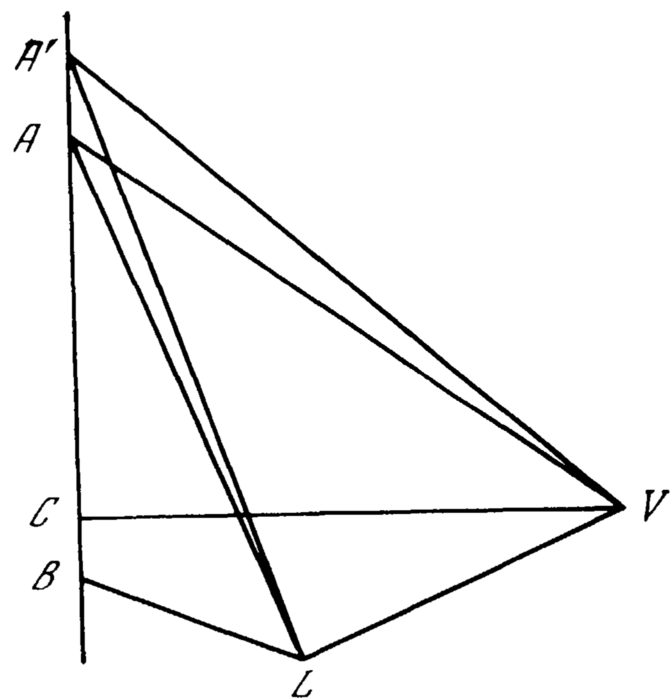


Рис. 1

Из этих соотношений с помощью простых геометрических соображений можно вывести одно из основных положений, справедливых для таких составных систем. Пусть касательная плоскость касается первичной поверхности в двух точках L и V (рис. 1), и предположим для определенности, что указанные точки изображают жидкость и пар. Проведем через эти точки плоскости, перпендикулярные соответственно осям v и η и пересекающиеся по линии AB, которая будет параллельна оси ε. Пусть касательная плоскость пересекает эту линию в точке A, и пусть прямые LB и VC проведены под прямыми углами к AB параллельно осям η и v. Тогда давление и температура, определяемые касательной плоскостью, очевидно, равны отношениям AC/CV и AB/BL соответственно. Если мы предположим, что касательная плоскость при скольжении по первичной поверхности повернулась на бесконечный малый угол вокруг своей мгновенной оси LV так, что она пересечет AB уже в точке A', то dp и dt будут равны соответственно AA'/CV и AA'/BL. Следовательно,

$$\frac{dp}{dt} = \frac{BL}{CV} = \frac{\eta'' - \eta'}{v'' - v'},$$

где v' и η' — объем и энтропия в точке L, а v'' и η'' — в точке V. Если подставить вместо $\eta'' - \eta'$ эквивалентную величину r/t (где r — теплота испарения), то получим это уравнение в его обычной форме [2]

$$\frac{dp}{dt} = \frac{r}{t\,(v'' - v')}.$$

СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С УСТОЙЧИВОСТЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Теперь обратим внимание на те геометрические свойства поверхности, которые показывают, является ли термодинамическое равновесие тела устойчивым, неустойчивым или безразличным. В связи с этим нам придется в некоторой степени рассмотреть свойства процессов, протекающих при отсутствии равновесия. Предположим, что тело помещено в среду с постоянными давлением и температурой. Но если давление или температура на поверхности тела отличаются от соответствующих значений среды, то непосредствен-

ное соприкосновение тела и среды вряд ли совместимо с предположением о неизменности начальных давления и температуры среды. Поскольку обе эти величины мы считаем заданными, то предположим, что тело отделено от среды оболочкой, которая может передвигаться под действием малейшей разности давлений тела и среды, но которая может двигаться только очень медленно и очень плохо проводит тепло. Для дальнейших рассуждений будет удобно и допустимо ограничиться только этими двумя свойствами оболочки и принять, что она совершенно не занимает места и не поглощает тепла, а только проводит его; другими словами, удобно положить ее объем и удельную теплоемкость равными нулю. Вводя такую оболочку, мы вправе считать действие тела на среду настолько замедленным, что оно не может заметно повлиять на однородность давления и температуры среды.

Если тело не находится в состоянии термодинамического равновесия, то его состояние не принадлежит к числу состояний, изображаемых нашей поверхностью. Однако тело как целое обладает определенным объемом, энтропией и энергией, которые складываются из объемов и т. д. его частей [6]. Поэтому припишем некоторым точкам массы, пропорциональные массам различных частей тела, находящихся в разных термодинамических состояниях, и пусть положение таких точек определяется состоянием и движением отдельных частей тела (т. е. координаты этих точек равны объему, энтропии и энергии всего тела в предположении, что оно находится последовательно в тех же состояниях и обладает теми же скоростями, что и отдельные его части). Тогда координаты центра тяжести таких точек будут, очевидно, равны объему, энтропии и энергии всего тела. Если все части тела находятся в покое, то точка, изображающая объем, энтропию и энергию тела, будет центром тяжести некоторого числа точек на первичной поверхности. Движение частей тела приведет к смещению соответствующих точек параллельно оси ε на расстояние, равное в каждом случае *живой силе* [7], которой обладало бы все тело, если бы его скорость была равна скорости изображаемой части тела. Найденный таким путем центр тяжести точек будет соответствовать объему, энтропии и энергии всего тела.

Предположим теперь, что тело, имеющее начальный объем v', энтропию η' и энергию ε', помещается (будучи заключено в описанную оболочку) в среду с постоянным давлением P и температурой T, и пусть в результате воздействия среды и взаимодействия своих собственных частей тело приходит в конечное состояние покоя, в котором его объем, энтропия и энергия равны v'', η'' и ε''. Мы хотим найти соотношение между этими величинами. Если рассматривать среду как очень большое тело (что вполне допустимо), так что сообщение ей тепла или ее сжатие в умеренных пределах не оказывают заметного влияния на ее давление и температуру, то, обозначив объем,

---

[6] Поскольку наши рассуждения должны быть применимы в случаях, когда части тела находятся в (заметном) движении, необходимо установить, в каком смысле следует употреблять слово *энергия*. Мы будем подразумевать, что в величину энергии включается *живая сила наблюдаемых движений* [3].

[7] «Живая сила» — устаревший термин для кинетической энергии.— *Примеч. ред.*

энтропию и энергию среды через V, H и E, можно записать уравнение (1) в виде

$$dE = TdH - PdV.$$

Можно проинтегрировать это уравнение, считая P и T постоянными. В результате получим

$$E'' - E' = TH'' - TH' - PV'' + PV', \tag{a}$$

где E', E'' и т. д. относятся к начальному и конечному состояниям среды. Далее, поскольку сумма энергий тела и окружающей среды может стать меньше, но не может увеличиться (что вытекает из нашего предположения о свойствах оболочки), мы имеем

$$\varepsilon'' + E'' \leqq \varepsilon' + E', \tag{b}$$

а так как суммарная энтропия может только увеличиться, но не может уменьшиться, то

$$\eta'' + H'' \geqq \eta' + H'. \tag{c}$$

Наконец, очевидно, что

$$v'' + V'' = v' + V'. \tag{d}$$

Эти четыре уравнения можно, слегка их видоизменив, переписать следующим образом:

$$-E'' + TH'' - PV'' = -E' + TH' - PV',$$
$$\varepsilon'' + E'' \leqq \varepsilon' + E',$$
$$-T\eta'' - TH'' \leqq -T\eta' - TH',$$
$$Pv'' + PV'' = Pv' + PV'.$$

Складывая эти уравнения, получаем

$$\varepsilon'' - T\eta'' + Pv'' \leqq \varepsilon' - T\eta' + Pv'. \tag{e}$$

Легко видеть, что левая и правая части уравнения (e) представляют собой высоту точек (v'', η'', ε'') и (v', η', ε') над плоскостью, проходящей через начало координат и определяющей давление P и температуру T. Само же уравнение означает, что расстояние точки от плоскости в конечном состоянии меньше начального расстояния или, по крайней мере, равно ему. Очевидно, не существенно, измеряются ли эти расстояния по вертикали или по нормали к плоскости, а также проходит ли плоскость, задающая P и T, через начало координат; но расстояния, которые отмеряются от точек, лежащих под плоскостью, следует считать отрицательными.

Очевидно, что знак неравенства в (e) справедлив в том случае, когда он присутствует либо в (b), либо в (c). Следовательно, (e) является неравенством, когда существуют какие-либо разности давлений или температур между различными частями тела, или между телом и средой, или когда какая-нибудь часть тела заметным образом перемещается в пространстве. (В последнем случае будет происходить возрастание энтропии вследствие превращения этого движения в тепло.) Но даже если в теле первоначально не наблюдает-

ся заметного движения и давление и температура во всех его частях такие же, как и в среде, знак $<$ все же будет справедлив, если различные части тела находятся в состояниях, изображаемых на термодинамической поверхности точками, которые лежат на разных расстояниях от фиксированной плоскости, определяющей P и T. Действительно, знак неравенства, конечно, верен, если следствием таких начальных условий будут разности давлений или температур или заметные скорости. Кроме того, знак неравенства обязательно сохранится, если одна часть тела без изменения давления или температуры или заметных скоростей перейдет в состояние другой части, которая изображается точкой, находящейся на некотором другом расстоянии от фиксированной плоскости, определяющей P и T. Но перечисленные предположения являются единственно возможными для рассматриваемого случая, если только не предположить, что существует равновесие, при котором упомянутые точки должны иметь общую касательную плоскость (см. с. 43), тогда как согласно нашему предположению плоскости, касательные в различных точках, параллельны, но не совпадают.

Результаты предыдущего абзаца можно резюмировать следующим образом. Предположим, что в теле с самого начала наблюдается заметное движение, либо состояние тела, хотя оно и гомогенное, нельзя изобразить на первичной поверхности точкой, в которой касательная плоскость параллельна фиксированной плоскости, определяющей P и T, либо состояние тела не является гомогенным. Тогда, если точки на первичной поверхности, изображающие состояния частей тела, не имеют общей касательной плоскости, параллельной фиксированной плоскости с определенными P и T, то будут происходить лишь такие изменения состояний, что расстояние точки, изображающей объем, энтропию и энергию тела, от этой фиксированной плоскости будет уменьшаться (расстояние считается отрицательным, если оно отмеряется от точек, находящихся ниже плоскости). Применим этот вывод к вопросу об устойчивости тела, если оно окружено, как предполагалось выше, средой с постоянными температурой и давлением.

Состояние тела, находящегося в равновесии, будет изображаться точкой на термодинамической поверхности, и поскольку давление и температура тела такие же, как в окружающей среде, то мы можем принять касательную плоскость в этой точке за фиксированную плоскость, представляющую P и T. Если состояние тела не является гомогенным, хотя оно и равновесное, то при обсуждении вопроса об устойчивости можно либо считать, что некоторая точка на производной поверхности изображает состояние тела, либо рассматривать точки на первичной поверхности как изображающие состояния различных частей тела. Эти точки, как мы уже видели (см. с. 43), имеют общую касательную плоскость, совпадающую с касательной плоскостью в указанной точке производной поверхности.

Тогда, если форма поверхности такова, что поверхность лежит над касательной плоскостью, за исключением одной только точки касания, то равновесие обязательно устойчиво. Действительно, если незначительно изменить состояние тела, сообщив заметное движение какой-нибудь его части или слегка изменив состояние одной из частей, либо переведя какую-нибудь небольшую часть тела в какое угодно другое термодинамическое состояние,

либо, наконец, посредством всех этих способов одновременно, то точка, изображающая объем, энтропию и энергию всего тела, займет положение *над* первоначальной касательной плоскостью, а в этом случае согласно выведенному нами положению должны последовать процессы, стремящиеся уменьшить расстояние между точкой и плоскостью. Эти процессы не могут прекратиться до тех пор, пока тело не вернется в начальное состояние, после чего они неизбежно прекратятся вследствие предположенной формы поверхности.

Если же, наоборот, поверхность имеет такую форму, что какая-либо ее часть лежит под фиксированной касательной плоскостью, то равновесие неустойчиво. В самом деле, очевидно, что посредством незначительного изменения начального состояния тела (т. е. равновесия с окружающей средой; причем это состояние отображается точкой или точками касания) можно перевести точку, изображающую объем, энтропию и энергию тела, в положение *под* фиксированной касательной плоскостью. В этом случае, как следует из предыдущих рассуждений, начнутся процессы, благодаря которым точка будет перемещаться еще дальше от плоскости. Эти процессы не могут прекратиться до тех пор, пока все тело не перейдет в некоторое состояние, полностью отличающееся от первоначального.

Остается рассмотреть случай, когда поверхность хотя и не лежит нигде ниже фиксированной касательной плоскости, но тем не менее касается ее более чем в одной точке. В этом случае, как и можно было ожидать, судя по его промежуточному характеру между двумя уже рассмотренными ситуациями, равновесие будет безразличным. В самом деле, если перевести любую часть тела из первоначального состояния в состояние, изображаемое другой точкой термодинамической поверхности, лежащей на той же касательной плоскости, то равновесие все же сохранится. Действительно, согласно нашему предположению относительно формы поверхности сохранится однородность температуры и давления, и тело не должно будет обязательно стремиться перейти целиком во второе состояние или вернуться в первоначальное. Достаточно, очевидно, изменить значения T и P на сколь угодно малую величину, чтобы такое стремление, если оно существует, направить в обратную сторону, поскольку любую точку при желании посредством бесконечно малого изменения T и P можно приблизить к плоскости, представляющей T и P.

Необходимо отметить, что в том случае, когда термодинамическая поверхность вблизи некоторой точки вогнута вверх для обеих своих главных кривизн, но где-то в другом месте проходит под касательной плоскостью, проведенной через эту точку, то равновесие хотя и является неустойчивым по отношению к *скачкообразным* изменениям состояния, устойчиво по отношению к *непрерывным* изменениям. В этом можно убедиться, ограничиваясь в проверке устойчивости окрестностью рассматриваемой точки. Если мы предположим, что тело находится в состоянии, изображаемом такой точкой, то, несмотря на то что при внедрении в тело небольшого количества того же вещества в одном из состояний, изображаемых точками, лежащими ниже касательной плоскости, равновесие выглядело бы неустойчивым, все же равновесие будет устойчивым, если условия, необходимые для такого скач-

кообразного изменения, отсутствуют [4]. Общеизвестным примером этого положения может служить вода, нагретая при любом давлении выше температуры кипения воды при этом давлении [8].

ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ВЕЩЕСТВ, КОТОРЫЕ МОГУТ НАХОДИТЬСЯ В ТВЕРДОМ, ЖИДКОМ И ПАРООБРАЗНОМ СОСТОЯНИЯХ

Теперь мы готовы к тому, чтобы составить себе представление об общем виде первичной и производной поверхностей и об их взаимосвязи для веществ, которые могут существовать в виде твердого тела, жидкости и пара. Первичная поверхность будет обладать плоскостью тройного касания, касающейся ее в трех точках, изображающих три состояния, которые могут сосуществовать в соприкосновении друг с другом. За исключением этих трех точек, первичная поверхность целиком лежит над касательной плоскостью. Та часть плоскости, которая образует треугольник с вершинами в трех точках касания, представляет собой производную поверхность, изображающую систему из трех состояний данного вещества. Мы можем теперь предположить, что плоскость катится по нижней стороне поверхности, продолжая все время касаться поверхности в двух точках и не пересекая ее. Это можно сделать тремя способами, т. е. плоскость может начать поворачиваться вокруг любой из сторон указанного треугольника. Каждая пара точек, которых плоскость касается одновременно, отображает состояния, которые длительное время могут сосуществовать в контакте. Таким образом, на поверхности прочерчиваются шесть линий. Эти линии обладают, как правило, следующим общим свойством: касательная плоскость в любой точке такой линии касается поверхности также в некоторой другой точке. Мы должны сказать «*как правило*», потому что, как мы увидим в дальнейшем, это утверждение перестает быть справедливым в критической точке. Касательная плоскость в любой точке поверхности *вне* этих линий лежит целиком под поверхностью, за исключением одной только точки касания. Касательная плоскость в любой точке первичной поверхности *между* этими линиями будет пересекать поверхность. Поэтому все эти линии в совокупности могут быть названы *границей абсолютной устойчивости*, а поверхность вне линий — *поверхностью абсолютной устойчивости*. Та часть огибающей поверхности катящейся плоскости, которая заключена между парами линий, прочерчиваемых плоскостью на первичной поверхности, является частью производной поверхности и изображает систему из двух состояний данного вещества.

[8] Если мы хотим выразить одним уравнением необходимое и достаточное условие термодинамического равновесия вещества, когда оно окружено средой с постоянными давлением P и температурой T, то это уравнение можно записать в виде

$$\delta\,(\varepsilon - T\eta + Pv) = 0,$$

где δ обозначает вариацию, соответствующую любым изменениям состояния частей тела, а также (если различные части тела находятся в разных состояниях) изменениям пропорций, в которых тело распределено между различными состояниями. Условие устойчивости равновесия сводится к тому, что значение выражения в скобках должно быть минимальным [5].

Взаимное расположение всех этих линий и поверхностей схематически представлено в горизонтальной проекции [9] на рис. 2, где сплошные линии изображают кривые на первичной поверхности, а пунктирные — линии на производной поверхности. S, L и V — точки, имеющие общую касательную плоскость и соответствующие твердому, жидкому и парообразному состояниям, которые могут сосуществовать, соприкасаясь друг с другом. Плоский треугольник SLV является производной поверхностью, изображающей системы из этих состояний. LL' и VV' — пара линий, прочерчиваемых при качении плоскости двойного касания. Между ними заключена производная поверхность, изображающая системы, состоящие из жидкости и пара. VV'' и SS'' — другая пара линий, между которыми помещается поверхность, изображающая различные системы из пара в равновесии с твердым телом. SS''' и LL''' — третья пара линий, между которыми лежит производная поверхность, соответствующая системам из твердого вещества и жидкости. Линии $L'''LL'$, $V'VV''$, $S''SS'''$ являются границами поверхностей, изображающих соответственно абсолютно устойчивые состояния жидкости, пара и твердого вещества.

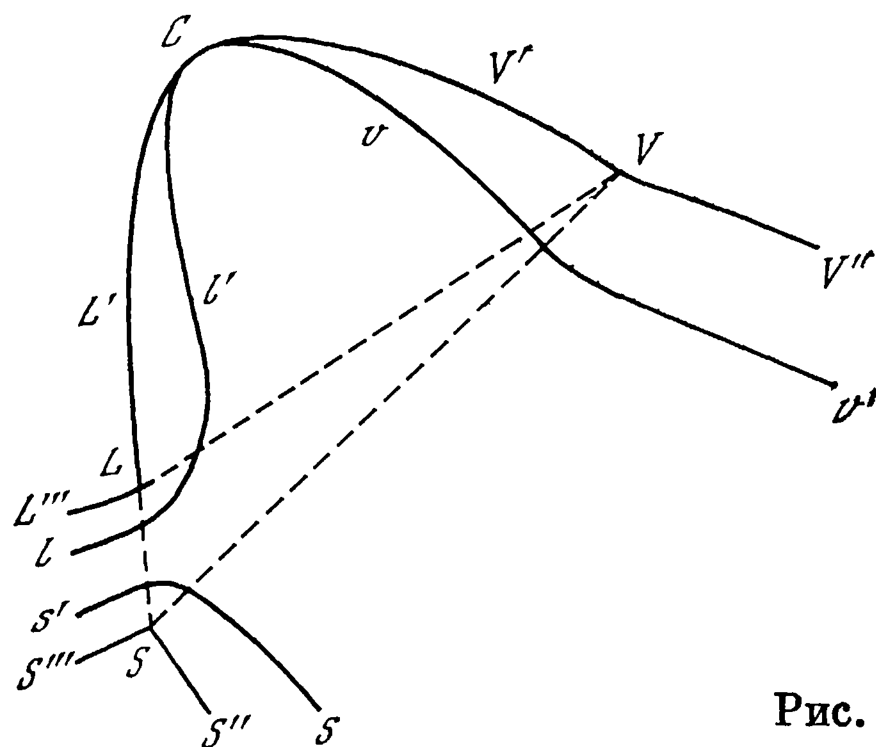


Рис. 2

Геометрическая интерпретация результатов, полученных д-ром Эндрьюсом в его экспериментах с углекислотой (Phil. Trans., 1869, **159**, p. 575), сводится к тому, что, по крайней мере для этого вещества, производная поверхность, изображающая систему из жидкости и пара, оканчивается следующим образом: при качении касательной плоскости по первичной поверхности две точки касания сближаются между собой и в конце концов совпадают. Таким образом, качение плоскости с двумя точками касания неизбежно приходит к концу. Точка, в которой совпадают обе точки касания, есть *критическая точка*. Прежде чем рассматривать дальше геометрические свойства этой точки и их физический смысл, будет целесообразно исследовать характер первичной поверхности, заключенной между линиями, которые образуют границу абсолютной устойчивости.

Между двумя точками первичной поверхности, которые имеют общую касательную плоскость, такими, как точки L' и V' на рис. 2, если в первичной поверхности нет разрыва, должен, очевидно, существовать участок поверхности, где она является вогнутой в направлении к касательной плоскости, по крайней мере для одной из своих главных кривизн. Поэтому здесь она изображает состояния неустойчивого равновесия по отношению к непрерывным и скачкообразным изменениям (см. с. 49) [10]. Проведем на

[9] Горизонтальная проекция этой термодинамической поверхности совпадает с диаграммой, описанной на с. 28—36 этой книги под названием диаграмма объем-энтропия.

[10] Такой же результат был получен профессором Дж. Томсоном в отношении поверхности, о которой упоминалось в примечании на с. 40.

первичной поверхности линию, разделяющую поверхность на части, которые изображают соответственно состояния устойчивого и неустойчивого равновесия по отношению к непрерывным изменениям. Т. е. линия должна отделять поверхность, вогнутую вверх для обеих главных кривизн, от поверхности, вогнутой вниз для одной из них или обеих. Тогда эта линия, которую можно назвать *границей существенной неустойчивости*, должна иметь форму, подобную линии $ll'Cvv'ss'$ на рис. 2. Эта кривая касается границы абсолютной устойчивости в критической точке C. Действительно, мы можем выбрать пару точек на LC и VC, сколь угодно близких к C и имеющих общую касательную плоскость. Тогда линия, соединяющая эти точки по первичной поверхности, образованная при сечении поверхности плоскостью, перпендикулярной к касательной плоскости, будет проходить через область неустойчивости.

Геометрические свойства критической точки на нашей поверхности станут более ясными, если провести на поверхности линии кривизны [11] для одного из главных направлений, а именно для того, кривизна которого имеет различные знаки по разные стороны границы существенной неустойчивости. Линии кривизны, которые идут к этой кривой, будут, вообще говоря, ее пересекать. Поскольку в каждой точке, где происходит такое пересечение, знак кривизны линий изменяется, то они, очевидно, пересекают здесь плоскость, касательную к поверхности, и, следовательно, сама поверхность пересекает касательную плоскость. Но там, где одна из этих линий кривизны только касается границы существенной неустойчивости, не пересекая ее, так что кривизна остается все время положительной (кривизна при этом считается положительной, когда вогнутость находится на верхней стороне поверхности), поверхность, очевидно, не пересекает касательную плоскость, а имеет с ней соприкосновение третьего порядка в сечении наименьшей кривизны. Поэтому критическая точка должна быть точкой, где линия той главной кривизны, которая изменяет свой знак, является касательной к линии, разделяющей области положительной и отрицательной кривизны.

Отсюда можно вывести следующее физическое свойство критического состояния: хотя критическое состояние является граничным между устойчивыми и неустойчивыми состояниями по отношению к непрерывным изменениям и хотя подобные граничные состояния, вообще говоря, неустойчивы по отношению к таким изменениям, критическое состояние все же устойчиво по отношению к ним. Аналогичное утверждение справедливо и в отношении абсолютной устойчивости, т. е. если пренебречь различием между скачкообразными и непрерывными изменениями. Итак, хотя критическое состояние является граничным между устойчивыми и неустойчивыми состояниями и хотя равновесие таких граничных состояний, как правило, безразличное (если принять, что вещество окружено средой с постоянными давлением и температурой), тем не менее критическая точка является устойчивой.

Из всего сказанного о кривизне первичной поверхности в критической точке следует, что если мы выберем точку на этой поверхности на бесконечно

[11] Линией кривизны на поверхности называется кривая, в каждой точке которой касательная принадлежит плоскости главного нормального сечения в этой точке.— *Примеч. ред.*

малом расстоянии от критической точки так, чтобы касательные плоскости для этих двух точек пересекались по линии, перпендикулярной к сечению наименьшей кривизны в критической точке, то угол между двумя касательными плоскостями будет бесконечно малой величиной того же порядка, что и куб расстояния между этими точками. Следовательно, в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial t}{\partial \eta}\right)_p = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 t}{\partial v^2}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 t}{\partial \eta^2}\right)_p = 0.$$

Если мы представим себе, что через критическую точку на первичной поверхности проведены изотерма и изобара (линия постоянного давления), то эти кривые будут иметь касание второго порядка.

Упругость вещества при постоянной температуре и его удельную теплоемкость при постоянном давлении можно определить уравнениями

$$e = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t, \qquad s = t\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_p,$$

поэтому в критической точке

$$e = 0, \qquad 1/s = 0,$$

$$\left(\frac{\partial e}{\partial v}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial e}{\partial \eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial\, 1/s}{\partial v}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial\, 1/s}{\partial \eta}\right)_p = 0.$$

Последние четыре уравнения также будут справедливы, если поменять местами индексы p и t [6].

Мы видели, что для таких веществ, которые могут непрерывно переходить из жидкого состояния в парообразное, если только первичная поверхность не обрывается внезапно и притом на линии, которая проходит через критическую точку, часть этой поверхности должна отображать состояния, являющиеся существенно неустойчивыми (т. е. состояния, неустойчивые по отношению к непрерывным изменениям). Поэтому такие состояния не могут существовать длительное время, за исключением весьма малых объемов. Отсюда, однако, вовсе не следует, что эти состояния вообще неосуществимы. Вполне вероятно, что веществу, находящемуся в критическом состоянии, можно позволить так быстро расшириться, что время процесса будет слишком малым для того, чтобы успел произойти заметный перенос тепла. Тогда вещество перейдет в одно из таких состояний существенной неустойчивости. Никакой другой результат и невозможен, если предположить, что перенос тепла отсутствует, поскольку тогда точки, изображающие состояния всех частей тела, должны лежать на изоэнтропической линии (адиабате), проведенной через критическую точку по первичной поверхности. Нетрудно видеть, что для изменений состояния, сводящихся только к таким, неустойчивость отсутствует, так как изоэнтропическая кривая (сечение первичной поверхности плоскостью, перпендикулярной оси η) обращена вогнутостью вверх, как легко видеть из того факта, что первичная поверхность целиком лежит над касательной плоскостью в критической точке.

Предположим, что в веществе, первоначально находившемся в критическом состоянии, распространяются волны сжатия и расширения. Скорость распространения этих волн будет зависеть от величины $(\partial p/\partial v)_\eta$, т. е. от — $(\partial^2\varepsilon/\partial v^2)_\eta$. Но для волны сжатия значение этих выражений определяется формой изоэнтропической кривой на первичной поверхности. Если волна расширения имеет приблизительно такую же скорость, как и волна сжатия, то можно заключить, что вещество, расширяясь при данных условиях, остается в состоянии, принадлежащем первичной поверхности. Это приводит к тому, что реализуются состояния существенной неустойчивости. Величина $(\partial^2\varepsilon/\partial v^2)_\eta$ на производной поверхности имеет, очевидно, совершенно иное значение, чем на первичной поверхности, так как кривизна этих поверхностей в критической точке различна.

Иначе обстоит дело для части поверхности, лежащей между границей абсолютной устойчивости и границей существенной неустойчивости. Здесь мы имеем экспериментальные сведения о некоторых из изображаемых состояний. Хорошо известно, например, что для воды жидкие состояния могут реализоваться за границей абсолютной устойчивости — как за тем участком границы, где обычно начинается испарение (LL' на рис. 2), так и за той ее частью, где обычно начинается замерзание (LL'' на рис. 2). Возможность также существования пара за границей абсолютной устойчивости, т. е. при данной температуре и давлениях, больших, чем равновесное давление между паром и его жидкостью, соприкасающихся по плоской поверхности при этой температуре, была неопровержимо доказана сэром В. Томсоном в статье «О равновесии пара над искривленной поверхностью жидкости» (Proc. Roy. Soc. Edinb., session 1869—1870; Phil. Mag., **42**, p. 448). При помощи экспериментов, подобных предложенным профессором Дж. Томсоном в работе, которая уже упоминалась выше, мы могли бы переводить пары́ в состояния, лежащие далеко за границей абсолютной устойчивости [12]. Благодаря тому что сопротивление деформациям, характерное для твердых тел, очевидно, стремится воспрепятствовать возникновению в них скачкообразных изменений состояния, вещества, несомненно, могут существовать в твердых состояниях весьма далеко за границей абсолютной устойчивости.

---

[12] Производя эксперименты с жидкостью, не смачивающей сосуд, в котором она содержится, можно избавиться от необходимости поддерживать сосуд более горячим, чем пар, с целью предотвратить конденсацию. Если опустить стеклянную колбу с достаточно длинным горлышком в чашку со ртутью открытым концом вниз так, чтобы в горлышке находилась только ртуть и ее пары́, а в колбе — только пары́ ртути, то высота столба ртути в горлышке будет удобным и точным показателем давления пара. Если около верхушки столба жидкости сделать горлышко более горячим, чем колба, то в последней будет происходить конденсация при условии, что данная жидкость смачивает колбу. Но поскольку в нашем опыте этого нет, то представляется вероятным, что если производить опыт с надлежащими предосторожностями, то в некотором интервале температур конденсация не будет наблюдаться. Если же конденсация возникнет, то ее легко будет обнаружить, особенно если наклонить колбу так, чтобы конденсирующаяся ртуть не могла стекать обратно в горлышко. До тех пор пока не будет происходить конденсация, можно легко придавать любые (различные) температуры колбе и верхушке столба ртути в горлышке. Температура последнего будет определять давление пара в колбе. Таким путем мы, очевидно, сможем получить в колбе пары́ ртути с давлением, превышающим давление насыщенного пара при данной температуре.

Поверхность абсолютной устойчивости в совокупности с треугольником, изображающим систему из трех состояний, а также три развертываемые поверхности, изображающие согласно сказанному выше системы из двух состояний, образуют непрерывный лист поверхности, который повсюду, за исключением плоского участка, вогнут вверх и имеет только одно значение ε для любых данных значений v и η. Следовательно, поскольку t всегда положительно, этот лист имеет только одно значение η для любых данных значений v и ε. Если испарение может происходить при любой температуре, за исключением 0, то p повсюду положительно и на поверхности имеется только одно значение v для любых данных значений η и ε. Такая поверхность представляет собой *поверхность рассеянной энергии* [7]. Если мы будем рассматривать все точки, изображающие объем, энтропию и энергию тела во всех возможных состояниях, будь то состояния равновесия или нет, то эти точки образуют трехмерную фигуру, которая в некоторых направлениях не ограничена, а в других направлениях будет ограничена этой поверхностью[13].

Линии, прочерчиваемые на первичной поверхности при качении плоскости двойного касания, которые мы назвали границей абсолютной устойчивости, не оканчиваются в вершинах треугольника, изображающего составную систему из этих состояний. Действительно, когда плоскость касается первичной поверхности в указанных трех точках, она может начать

---

[13]Приведенное описание поверхности рассеянной энергии предназначено для применения к веществу, которое может находиться в твердом, жидком и парообразном состояниях и не обнаруживает аномалий в своих термодинамических свойствах. Но какова бы ни была форма первичной поверхности, мы можем объединить те ее части, где касательные плоскости, проведенные в любой ее точке, не пересекают ее, со всеми плоскими и развертывающимися производными поверхностями, которые можно образовать способом, аналогичным изложенному на предыдущих страницах (при помощи неподвижных и катящихся касательных плоскостей, не пересекающих первичной поверхности). Тогда все эти поверхности, взятые вместе, составят один сплошной лист, который при условии, что мы отбросим ту его часть (если она имеется), где $p < 0$, будет представлять собой поверхность рассеянной энергии и обладать указанными выше геометрическими свойствами.

Такой части, где $p < 0$, однако, вообще не будет, если существует какая-либо достижимая температура t', при которой вещество обладает свойствами идеального газа, за исключением того случая, когда его объем меньше некоторой величины v'. Действительно, уравнения изотермы на термодинамической поверхности для идеального газа имеют вид (см. уравнения (В) и (Е) на с. 19,21)

$$\varepsilon = C, \qquad \eta = \alpha \ln v + C'.$$

Поэтому изотерма t' на термодинамической поверхности рассматриваемого вещества должна описываться этими же уравнениями в той части поверхности, где v превышает некоторую константу v'. Но если для какой-нибудь точки этой поверхности $p < 0$ и $t > 0$, то уравнение касательной плоскости в этой точке будет иметь вид

$$\varepsilon = m\eta + nv + C'',$$

где m обозначает температуру, а n — давление в точке касания, так что m и n положительны. Очевидно, однако, что значение v в уравнениях изотермы можно сделать настолько большим, что соответствующая точка окажется ниже касательной плоскости. Следовательно, касательная плоскость пересекает первичную поверхность, и точка на термодинамической поверхности, для которой $p < 0$, не может лежать на поверхностях, упомянутых в последнем абзаце, которые образуют непрерывный лист.

качение по поверхности как плоскость с двумя точками касания, не только отрываясь от поверхности в одной из трех точек, но и поворачиваясь в противоположном направлении. Однако в последнем случае линии, образованные на первичной поверхности точками касания, хотя и являются продолжением описанных выше кривых, но не представляют собой какого-либо участка границы абсолютной устойчивости. Точно так же участки огибающих поверхностей катящейся плоскости между этими линиями хотя и являются продолжением описанных выше развертывающихся поверхностей и изображают состояния тела, из которых по крайней мере некоторые могут осуществляться, но представляют второстепенный интерес. Действительно, они не образуют никакого участка поверхности рассеянной энергии, с одной стороны, а с другой стороны, они не имеют того теоретического значения, которым обладает первичная поверхность.

ПРОБЛЕМЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПОВЕРХНОСТЬЮ РАССЕЯННОЙ ЭНЕРГИИ

Поверхность рассеянной энергии имеет важную область применения для определенного класса задач, относящихся к результатам, которые теоретически возможны для данного тела или системы тел в заданных начальных условиях.

Пусть, например, требуется найти наибольшее количество механической работы, которую можно получить от данного количества некоторого вещества в заданном начальном состоянии без увеличения его общего объема и при запрещении теплообмена с окружающими телами (за исключением тех, которые в конце всех процессов остаются в первоначальном состоянии). Искомая величина была названа *доступной энергией тела* [8]. Начальное состояние тела предполагается таким, что тело можно перевести из него в состояния рассеянной энергии путем обратимых процессов.

Если тело находится в состоянии, изображаемом какой-либо точкой на поверхности рассеянной энергии, то при таких условиях от него, разумеется, нельзя получить никакой работы. Но даже когда тело находится в состоянии термодинамического равновесия, т. е. в состоянии, которое изображается точкой на термодинамической поверхности, то, если эта точка не лежит на поверхности рассеянной энергии, некоторое количество энергии может при таких условиях перейти в работу, так как равновесие тела неустойчиво по отношению к скачкообразным изменениям. Или, если тело твердое и если даже его состояние повсюду однородно, величина давления (или напряжения) может быть в нем различной по разным направлениям, и поэтому тело может обладать определенным количеством доступной энергии. Или же, если различные части тела находятся в разных состояниях, это тоже, вообще говоря, может оказаться источником доступной энергии. Наконец, мы не должны исключать случай, когда в теле наблюдается заметное движение и его живая сила представляет собой доступную энергию. В каждом случае мы должны найти начальные объем, энтропию и энергию тела, которые будут складываться из начальных объемов, энтропий и энергий его частей (в понятие «энергия» здесь включается живая сила наблюдаемых движений).

Эти значения v, η и ε будут определять положение некоторой точки, которую назовем точкой, изображающей начальное состояние.

Условие отсутствия передачи тепла окружающим телам требует, чтобы конечная энтропия рассматриваемого тела была не меньше начальной, так как она может уменьшиться только в результате нарушения этого условия. Проблему, таким образом, можно свести к следующей: найти то количество энергии, на которое можно уменьшить энергию тела без увеличения его объема или уменьшения его энтропии. Это количество энергии геометрически будет представлено расстоянием точки, соответствующей начальному состоянию, от поверхности рассеянной энергии, причем расстояние отмеряется параллельно оси ε.

Рассмотрим несколько иную задачу. Пусть, как и прежде, задано некоторое начальное состояние тела. Не допускается никакое совершение работы ни окружающими телами, ни над ними. Тепло может отдаваться окружающим телам и поступать от них только при условии, чтобы алгебраическая сумма всех перенесенных количеств тепла равнялась нулю. Оба этих условия можно не налагать на такие тела, которые после окончания всех процессов остаются в начальном состоянии. Кроме того, не допускается также увеличение объема тела. Требуется найти наибольшую величину, на которую при таких условиях можно уменьшить энтропию окружающей системы тел. Эта величина будет, очевидно, равно той, на которую может быть увеличена энтропия тела без изменения его энергии или увеличения объема и которую геометрически можно представить расстоянием точки, изображающей начальное состояние тела, отмеренным параллельно оси η от поверхности рассеянной энергии. Эта величина может быть названа емкостью энтропии для данного состояния тела [14].

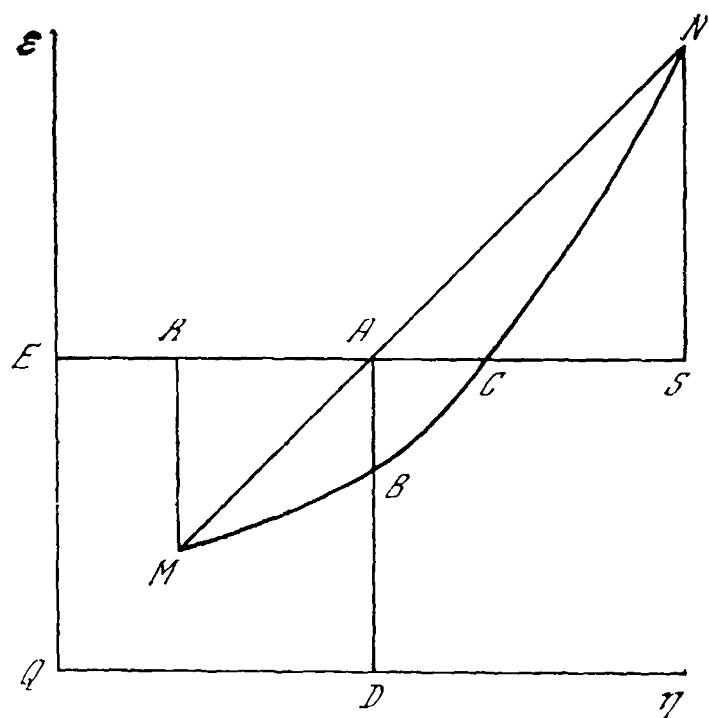


Рис. 3

[14] Небесполезно обратить внимание на аналогию и различие между этой и предыдущей задачами. В первом случае вопрос фактически сводится к тому, какой вес состояние данного тела позволяет нам поднять на данную высоту так, чтобы при этом не осталось никаких других изменений в окружающих телах. Во втором случае вопрос сводится к тому, какое количество тепла можно, пользуясь рассматриваемым состоянием тела, отнять от какого-то внешнего тела с определенной температурой и передать другому телу с заданной более высокой температурой. Для того чтобы значения доступной энергии и емкости энтропии были численно равны ответам на эти вопросы, необходимо в первом случае, если вес измеряется в единицах силы, чтобы данное расстояние, отсчитываемое по вертикали, было равно единице длины, а во втором случае — чтобы разность обратных величин двух данных температур равнялась единице. Если мы выберем вместо этого в качестве заданных температур точки замерзания и кипения воды, то, поскольку $1/273-1/373=0{,}00098$, емкость энтропии тела в любом данном состоянии будет равна величине 0,00098, умноженной на количество тепла, которое мы сможем перевести с помощью тела от точки замерзания в точку кипения (т. е. отнять от тела, температура которого остается фиксированной в точке замерзания, и сообщить телу, температура которого остается фиксированной в точке кипения).

Третья задача. Пусть снова задано определенное начальное состояние тела. Не допускается совершение работы ни внешними телами, ни над ними; тепло также не может переходить ни к ним, ни от них. От этих условий, как и прежде, можно освободить любые тела, в которых не остается никаких изменений. Требуется найти величину, на которую можно уменьшить объем тела, используя для этого по условиям только силу, полученную от самого тела. Эти условия требуют, чтобы энергия тела не изменялась и его энтропия не уменьшалась. Следовательно, искомая величина может быть

Соотношения между этими величинами и их связь с поверхностью рассеянной энергии проиллюстрирована на рис. 3, где изображена плоскость, перпендикулярная оси v и проходящая через точку A, которая соответствует начальному состоянию тела. Линия MN является сечением поверхности рассеянной энергии. Прямые $Q\varepsilon$ и $Q\eta$ — сечения плоскостей $\eta = 0$ и $\varepsilon = 0$ и поэтому параллельны соответственно осям ε и η. Отрезки AD и AE изображают энергию и энтропию тела в начальном состоянии, а AB и AC — его доступную энергию и емкость энтропии соответственно. Нетрудно видеть, что когда одна из величин — либо доступная энергия, либо емкость энтропии тела — равна нулю, то другая также обращается в нуль. За исключением этой ситуации указанные величины могут изменяться независимо друг от друга. Действительно, благодаря кривизне поверхности рассеянной энергии, можно, очевидно, изменить положение точки, изображающей начальное состояние тела, таким образом, чтобы изменилось расстояние точки от поверхности, отложенное параллельно одной оси координат, тогда как расстояние, измеренное параллельно другой оси, остается неизменным.

Поскольку термин «энтропия» употребляется разными авторами в различном смысле, что может привести к недоразумениям, не будет излишним добавить несколько слов по поводу терминологии, существующей в данном вопросе. Если бы профессор Клаузиус определил *энтропию* посредством уравнения

$$dS = -dQ/T$$

вместо введенного им уравнения (Abhandl. über der mechanische Wärmetheorie, IX, S. 514; Ann. Phys., 1865, 125, S. 390)

$$dS = dQ/T,$$

где S обозначает энтропию, T — температуру тела, а dQ — элементарное количество тепла, сообщенного телу, то величину, названную выше *емкостью энтропии*, естественно было бы назвать *доступной энтропией* — термином, более удобным вследствие его аналогии с термином «*доступная энергия*». Такое изменение в определении энтропии не повлекло бы за собой никаких изменений ни в форме термодинамической поверхности, ни в каком-либо из наших геометрических построений, если только заменить направление, в котором отсчитывается энтропия, на обратное. В наших уравнениях пришлось бы только заменить $-\eta$ на η и произвести соответствующие изменения в словесных формулировках. Профессор Тейт предложил употреблять слово «энтропия» «в смысле, обратном тому, в котором применял его Клаузиус» (Thermodynamics, § 48, см. также § 178), что, по-видимому, означает, что он определял энтропию посредством первого из приведенных выше уравнений. Однако впоследствии он, по всей видимости, применяет этот термин для обозначения доступной энергии (§ 182, 2-я теорема). Профессор Максвелл применяет термин «энтропия» как синоним доступной энергии, ошибочно утверждая, что Клаузиус употреблял это слово для обозначения той части энергии, которая не является доступной (Theory of Heat, 1871, p. 186, 188). Однако термин «энтропия» в том смысле, в каком его употреблял Клаузиус, не обозначает величину, аналогичную энергии (т. е. такую, которую можно измерять в тех же единицах), что видно из его уравнения, приведенного выше, где Q (теплота) обозначает величину, измеряемую в единицах энергии, и так как единица измерения T (температуры) произвольна, то, очевидно, S и Q измеряются в различных единицах. Можно еще добавить, что энтропия, определяемая по Клаузиусу, является синонимом термодинамической функции, определенной Рэнкином.

представлена расстоянием точки, изображающей начальное состояние тела, от поверхности рассеянной энергии, отмеренным параллельно оси объемов.

Четвертая задача. Как и раньше, задано некоторое начальное состояние тела. Не допускается увеличение его объема. Не допускается совершение работы ни внешними телами, ни над ними, а также перенос тепла к ним и от них, за исключением некоторого тела с заданной постоянной температурой t'. От последних условий можно, как и прежде, освободить все тела, в которых не остается никаких изменений. Требуется определить наибольшее количество тепла, которое можно сообщить телу с постоянной температурой, а также наибольшее количество тепла, которое можно отнять от него при указанных условиях. Если через точку, соответствующую начальному состоянию, провести прямую линию в плоскости, перпендикулярной оси v, так, чтобы тангенс угла наклона этой прямой к направлению оси η был равен данной температуре t', то легко показать, что вертикальные проекции двух отрезков этой прямой между точкой начального состояния и поверхностью рассеянной энергии изображают две искомые величины [15].

Эти задачи можно видоизменить таким образом, чтобы приблизить их к прикладным проблемам, которые возникают в действительности. Для этого нужно взять тело, окруженное некоторой средой с постоянными давлением и температурой, и заменить тело, рассмотренное в предыдущих задачах, этими телом и средой, взятыми вместе. Результаты будут следующими.

Предположим, что плоскость, представляющая постоянные давление и температуру среды, является касательной к поверхности рассеянной энергии для данного тела. Тогда расстояние до этой плоскости от точки, отображающей начальное состояние тела, измеренное параллельно оси ε, будет изображать доступную энергию тела и среды; измеренное параллельно оси η — будет представлять собой емкость энтропии тела и среды; измеренное параллельно оси v — величину наибольшего разрежения, которое может возникнуть в теле или среде (если вся используемая сила обусловлена телом и средой). Если провести линию через упомянутую точку в плоскости, перпендикулярной оси v, то вертикальная проекция отрезка этой линии, заключенного между точкой и касательной плоскостью, будет изображать наибольшее количество тепла, которое можно сообщить некоторому другому телу или отнять от него при постоянной температуре, равной тангенсу угла наклона прямой к горизонтальной плоскости. (Этот отрезок изображает наибольшее количество тепла, которое может быть сообщено телу с постоянной температурой, если эта температура выше, чем температура среды; в обратном случае он изображает наибольшее количество тепла, которое можно отнять от этого тела.) Во всех этих случаях точка касания плоскости с поверхностью рассеянной энергии изображает конечное состояние данного тела.

---

[15] Так, например, если на рис. 3 прямая линия MAN проведена так, что $\operatorname{tg} NAC = t'$, то отрезок MR будет равняться наибольшему количеству тепла, которое можно сообщить телу с постоянной температурой, а отрезок NS — наибольшему количеству тепла, которое можно отнять у него.

Если через точку, изображающую любое данное начальное состояние тела, провести плоскость, которая определяет давление и температуру среды, то часть этой плоскости, лежащая внутри поверхности рассеянной энергии, будет изображать все состояния с определенными объемом, энтропией и энергией, в которые можно перевести данное тело путем обратимых процессов, не оставляя при этом никаких изменений во внешних телах (а только в среде). В трехмерную область, заключенную между этой плоской фигурой и поверхностью рассеянной энергии, будут отображаться все состояния, в которые тело может перейти в результате каких угодно процессов, лишь бы во внешних телах (за исключением среды) не осталось никаких изменений [16].

[16] В этой статье вещество рассматриваемого тела предполагалось гомогенным. Но если мы представим себе произвольную материальную систему и предположим, что каждому возможному состоянию этой системы ставится в соответствие точка, координаты которой равны полному объему, энтропии и энергии системы, то точки, определенные таким образом, очевидно, образуют пространственную область. В некоторых направлениях эта область будет ограничена поверхностью, представляющей состояния рассеянной энергии. В таких состояниях температура обязательно однородна во всей системе, а давление может изменяться (как, например, в случае тела очень большой массы, подобного планете). Однако всегда можно поддерживать равновесие системы (в состоянии рассеянной энергии) с помощью однородного давления, приложенного нормально к поверхности. Это давление и однородная температура системы будут представлены наклоном поверхности рассеянной энергии в соответствии с правилом, приведенным на с. 41. Что же касается задач, подобных рассмотренным в последнем разделе, то эта поверхность в отношении изображаемой ею системы будет обладать свойствами, совершенно аналогичными свойствам поверхности рассеянной энергии для гомогенного тела.

О РАВНОВЕСИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ[1]

Die Energie der Welt ist constant.
Die Entropie der Welt strebt einem Maxmimum zu.
Clausius[2]

Понимание законов, управляющих поведением любой материальной системы, чрезвычайно упрощается, если рассматривать энергию и энтропию системы в различных возможных для нее состояниях. Так как разность значений энергии для любых двух состояний представляет собой сумму количеств работы и тепла, полученных или отданных системой при переходе из одного состояния в другое, а разность энтропий является пределом всех возможных значений интеграла[3] $\int \frac{dQ}{t}$ (dQ обозначает элемент тепла, полученного от внешних источников, а t — температуру части системы, которая получает это тепло), то изменения энергии и энтропии характеризуют все наиболее существенные эффекты, происходящие в системе при переходе из одного состояния в другое. Дело в том, что при помощи механических и термодинамических устройств, теоретически предполагаемых идеальными, любой запас тепла и работы может быть превращен в любой другой, не отличающийся от первого величиной суммы работы и тепла и значением интеграла $\int \frac{dQ}{t}$. Однако энергия и энтропия имеют решающее значение не только при описании взаимодействия системы с окружением. Вспомним, что в случае простых механических систем (типа рассматриваемых в теоретической механике), для которых возможен только один вид воздействия на внешние объекты — совершать механическую работу,— функция, выражающая способность системы к такому действию, играет самую существенную роль в теории равновесия и условием равновесия является требование, чтобы вариация этой функции была равна нулю. В термодинамических системах (каковыми в действительности являются все материальные системы) существует возможность двух различных видов воздействия на другие системы, поэтому критерий равновесия получается уже с помощью двух функций. Этот критерий почти так же прост, как и в случае механических систем.

КРИТЕРИИ РАВНОВЕСИЯ И УСТОЙЧИВОСТИ

Критерий равновесия материальной системы, изолированной от всех внешних воздействий, можно выразить в одной из следующих полностью эквивалентных форм.

---

[1] Trans. Connect. Acad., 1875—1876, 3, p. 108—248; 1877—1878, p. 343—524.

[2] «Энергия мира постоянна. Энтропия мира стремится к максимуму» [1]. Ann. Phys., 1865, 125, S. 400 или Abhandlungen über der mechanische Wärmetheorie. Braunschweig, 1864, Abhandl. IX, S. 44.

[3] Гиббс имеет в виду, что этот интеграл в пределе обратимых процессов дает разность энтропий.— *Примеч. ред.*

I. *Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, происходящих без изменения ее энергии, вариация энтропии системы была равна нулю или отрицательна.* Если обозначить через ε энергию, через η — энтропию системы, а нижним индексом при вариации — ту величину, которая не изменяется, то условие равновесия можно записать в виде

$$(\delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0. \tag{1}$$

II. *Для равновесия любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, происходящих без изменения ее энтропии, вариация энергии системы была равна нулю или положительна.* Это условие может быть записано в виде

$$(\delta\varepsilon)_\eta \geqslant 0. \tag{2}$$

Эквивалентность теорем I и II очевидна из того, что, сообщая тепло любой части системы или отбирая его от нее, всегда можно увеличить как энергию, так и энтропию системы или уменьшить их одновременно. Действительно, если условие (1) не удовлетворяется, то обязательно существует изменение состояния системы, для которого

$$\delta\eta > 0 \quad \text{и} \quad \delta\varepsilon = 0.$$

Поэтому, уменьшая одновременно энергию и энтропию системы в *ее новом состоянии*, мы получим состояние (рассматриваемое как результат перехода из начального), для которого

$$\delta\eta = 0 \quad \text{и} \quad \delta\varepsilon < 0,$$

т. е. нарушается условие (2). Обратно, если условие (2) не выполняется, то существует такое изменение состояния системы, для которого

$$\delta\varepsilon < 0, \quad \text{а} \quad \delta\eta = 0.$$

Но в этом случае найдется и состояние, при переходе в которое

$$\delta\varepsilon = 0, \qquad \delta\eta > 0,$$

следовательно, условие (1) не удовлетворяется.

Уравнения, выражающие условия равновесия, так же как и их словесные формулировки, следует интерпретировать в соответствии с обычным пониманием дифференциальных выражений: можно пренебрегать бесконечно малыми более высоких порядков чем первый. Однако, для того чтобы различать разные типы равновесия в отношении их устойчивости, нам следует принять во внимание абсолютные величины вариаций. Будем использовать Δ как знак вариации в тех уравнениях, которые должны пониматься *строго*, т. е. в которых нельзя пренебрегать бесконечно малыми высших порядков. В таких обозначениях необходимые и достаточные условия разных типов равновесия можно записать следующим образом: для устойчивого равновесия

$$(\Delta\eta)_\varepsilon < 0, \quad \text{т. е.} \quad (\Delta\varepsilon)_\eta > 0. \tag{3}$$

При безразличном равновесии существуют изменения в состоянии системы, для которых

$$(\Delta\eta)_\varepsilon = 0, \text{ т. е. } (\Delta\varepsilon)_\eta = 0, \quad (4)$$

тогда как в общем случае

$$(\Delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0, \text{ т. е. } (\Delta\varepsilon)_\eta \geqslant 0. \quad (5)$$

При неустойчивом равновесии существуют изменения состояния, для которых

$$(\Delta\eta)_\varepsilon > 0, \quad (6)$$

иными словами, найдутся такие переходы, для которых

$$(\Delta\varepsilon)_\eta < 0, \quad (7)$$

тогда как в общем случае

$$(\delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0, \text{ т. е. } (\delta\varepsilon)_\eta \geqslant 0 \text{ [2]}. \quad (8)$$

В приведенных критериях равновесия и устойчивости говорится лишь о *возможных* изменениях. Необходимо пояснить, в каком смысле это следует понимать. Прежде всего, конечно, следует исключить из рассмотрения состояния системы, включающие перенос любого количества вещества на конечное расстояние, хотя их и можно выразить бесконечно малыми вариациями величин, полностью определяющих состояние системы. Пусть, например, система содержит две массы одного и того же вещества, которые не соприкасаются друг с другом и не соединены между собой другими массами, либо состоящими из того же вещества, либо содержащими его или его компоненты. Тогда бесконечно малое увеличение одной из масс при равном уменьшении другой не следует рассматривать как возможное изменение состояния системы. В дополнение к таким, по существу, нереальным случаям, если тепло может переходить от одной части системы к другой посредством теплопроводности или лучеиспускания, следует отбрасывать как невозможные только изменения, включающие в себя переходы, которые предотвращаются пассивными силами [3] или подобными им силами сопротивления. Так, если система состоит из частей, между которыми, как предполагается, нет передачи тепла, то нужно считать невозможным любое уменьшение энтропии каждой из этих частей, поскольку подобное изменение не может происходить без передачи тепла. Это ограничение удобнее всего использовать при записи второго из указанных выше условий равновесия, которое приобретает вид

$$(\delta\varepsilon)_{\eta', \eta'', \dots} \geqslant 0, \quad (9)$$

где η', η'',. . . обозначают энтропии различных частей системы, между которыми нет передачи тепла. Когда условие равновесия записано в такой форме, ограничение, связанное с теплопроводностью, не требует дальнейшего рассмотрения.

Чтобы применить данные выше критерии равновесия к произвольной системе, необходимы сведения о действующих в ней пассивных силах или сопротивлениях переходам по крайней мере в той степени, насколько эти силы

способны *предотвратить* изменения в системе. (Не нужно рассматривать те пассивные силы, которые только замедляют переходы, подобно вязкости.) Такие свойства системы обычно легко выявить даже при самом поверхностном изучении ее природы. В качестве примеров можно привести пассивную силу трения, предотвращающую скольжение двух прижатых друг к другу поверхностей твердых тел; пассивную силу, которая препятствует независимому движению друг относительно друга различных частей твердого тела, а иногда и жидкости; то сопротивление изменению, которое иногда запрещает переход друг в друга любой из двух способных существовать форм одного и того же вещества (простого или сложного), а также силу, препятствующую изменениям в твердых телах, включающим пластичность (другими словами, изменениям формы, к которой твердое тело стремится вернуться), если деформация не превосходит определенных пределов.

Для таких пассивных сил сопротивления характерно, что они предотвращают движение или изменение определенного рода независимо от того, как меняется начальное состояние системы и действию какой внешней силы или внешнего источника тепла подвержена система. Могут существовать некоторые ограничения, но эти ограничения допускают конечные вариации значений всех величин, характеризующих начальное состояние системы, или механические и тепловые воздействия на нее, которые не приводят к изучаемым изменениям, [сдерживаемым пассивными силами]. Таким образом, равновесие, вызванное действием пассивных сил, резко отличается от равновесия, обусловленного балансом активных тенденций в системе, когда бесконечно малых внешних воздействий или возмущений начального состояния достаточно, чтобы произвести изменение в положительном или отрицательном направлении. Отсюда понятна легкость, с которой распознаются пассивные силы сопротивления. Лишь в том случае, когда состояние системы настолько близко к границе, за которой силы сопротивления перестают предотвращать изменение, что может возникнуть сомнение, оказывается ли данный случай внутри границ или вне их, — лишь тогда требуется более точное знание сил сопротивления.

Чтобы установить справедливость критерия равновесия, рассмотрим вначале достаточность, а затем необходимость условий, выраженных в любой из двух эквивалентных форм.

Прежде всего очевидно, что если система пребывает в состоянии, в котором ее энтропия больше, чем в любом другом состоянии с той же энергией, то она находится в равновесии, так как любое изменение состояния должно приводить либо к уменьшению энтропии, либо к увеличению энергии, что для изолированной системы одинаково невозможно. Можно добавить, что равновесие в данном случае *устойчиво*, так как никакая бесконечно малая причина (связанная с изменением начального состояния или с воздействием любых внешних тел) не может привести к конечному изменению состояния, поскольку это вызвало бы конечное уменьшение энтропии или увеличение энергии.

Далее предположим, что система обладает наибольшей энтропией, совместимой с ее энергией, и, следовательно, наименьшей энергией, совместимой с ее энтропией, но имеются другие состояния с той же энергией и энтро-

пией, как и действительное состояние системы. В этом случае невозможно никакое движение масс, так как если бы оказалось, что какая-нибудь энергия системы состоит из *живой силы* [4] (наблюдаемых движений), то состояние системы без движений и точно такое же во всех остальных отношениях имело бы меньшую энергию и не меньшую энтропию, что противоречило бы предположению. (Заметим, однако, что это рассуждение не может быть использовано при движении в различных направлениях разных компонентов одной и той же массы как при диффузии, когда импульсы компонентов уравновешивают друг друга.) Кроме того, при сделанных предположениях не может быть никакой теплопроводности, так как это приводило бы к возрастанию энтропии,— ведь тепло передается только от тел с более высокой к телам с более низкой температурой. Невозможно также, чтобы какие-либо изменения происходили из-за передачи тепла путем излучения. Поэтому принятое нами условие является достаточным для равновесия, по крайней мере в отношении движения масс и передачи тепла. Чтобы показать, что то же самое справедливо для диффузии, а также химических или молекулярных превращений, когда процессы не сопровождаются движением масс или передачей тепла, следует прибегнуть к более общим соображениям. Следующие рассуждения, по-видимому, оправдывают уверенность в том, что обсуждаемое условие является достаточным для равновесия в любой ситуации.

Чтобы проверить разумность нашей гипотезы, предположим, что система может обладать наибольшей энтропией, совместимой с ее энергией, и все же не находиться в равновесии. В таком случае должны иметь место изменения в состоянии системы, но обязательно такие, что энергия и энтропия остаются без изменений, а система по-прежнему удовлетворяет тому же условию, что и вначале: ее энтропия максимальна для данной энергии. Рассмотрим изменение, которое происходит за столь короткое время, что в течение времени перехода это изменение состояния можно считать однородным на протяжении всей системы. Время перехода должно быть выбрано так, чтобы изменение состояния системы не было бесконечно медленным. Это легко сделать, так как предполагаемое изменение состояния не может быть бесконечно медленным, за исключением отдельных моментов. Если в результате изменений, происходящих в системе, энергия не меняется, а начальное состояние совпадает с тем, в котором система находилась в начале рассматриваемого короткого промежутка, то никакой переход в новое состояние не приведет к увеличению энтропии. Следовательно, с помощью небольшого изменения некоторых параметров системы можно, вообще говоря, вызвать в ней любые переходы, такие же или почти такие же, какие, согласно нашему предположению, имеют место в действительности. При этом вызванные переходы будут происходить при неизменной энергии, но приведут к нужному уменьшению энтропии. Это означает, что всякий такой переход невозможен. Приводящее к переходам изменение параметров может включать в себя изменение величин, которые характеризуют состояние системы, или значений констант, определяющих ее природу. Это может быть также изменение вида функций, выражающих законы, которым подчиняется система. Единственное требо-

[4] «Живая сила» — устаревший термин для кинетической энергии.— *Примеч. ред.*

вание заключается в том, что изменение параметров системы должно быть термодинамически возможным. Мы можем предположить, например, что меняется температура или давление, или состав тел, включенных в систему. Если же никакое малое изменение параметров, которое может быть осуществлено на самом деле, не приведет к желаемому результату, мы можем предположить, что меняются свойства вещества, разумеется, в рамках общих законов природы. Если же, как допускалось ранее, в системе имеется какая угодно тенденция к изменению состояния, то такой переход может быть полностью предотвращен бесконечно малым изменением параметров системы. Поскольку мы не можем принять такое допущение, то следует думать, что система всегда находится в равновесии, если она имеет наибольшую для данной энергии энтропию или, другими словами, имеет наименьшую для данной энтропии энергию.

Ясно, что эти же соображения применимы в каждом случае такого состояния системы, когда при любом возможном бесконечно малом изменении состояния, при котором $\Delta\varepsilon = 0$, выполняется неравенство $\Delta\eta \leqslant 0$, даже если энтропия не достигает максимального для данной энергии значения (термин *возможный* имеет здесь ранее определенный смысл, а символ Δ используется, как и прежде, для обозначения того, что уравнения следует понимать в строгом смысле, т. е. без отбрасывания бесконечно малых высших порядков).

Единственный случай, для которого остается доказать достаточность приведенного выше условия равновесия,— это тот, когда для всех возможных переходов, происходящих при постоянной энергии, в наших обозначениях $\delta\eta \leqslant 0$, однако при этом существуют переходы с $\Delta\eta > 0$, т. е. когда поведение энтропии в некоторых отношениях напоминает поведение функции вблизи минимума. В данном случае нельзя непосредственно использовать соображения, приведенные в предыдущих абзацах, так как изменение состояния может сначала происходить бесконечно медленно, и условие $(\delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0$ выполняется только в начальном состоянии. Но производные по времени всех порядков от величин, определяющих состояние системы, должны быть функциями тех же самых величин. Ни одна из этих производных не может иметь отличного от нуля значения для состояния с $(\delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0$. В противном случае, как и прежде, существовало бы бесконечно малое изменение параметров системы, с помощью которого можно было бы предотвратить любой мыслимый переход. Такое бесконечно малое изменение параметров привело бы к конечному скачку производных, которые до этого имели конечные значения, или, по крайней мере, к скачку производных некоторых низших порядков, а это противоречит непрерывности, которую мы вправе ожидать. По-видимому, подобные рассуждения подтверждают наше право считать рассматриваемое состояние равновесным с теоретической точки зрения, хотя это состояние и не может быть реализовано, так как равновесие, очевидно, является неустойчивым [4].

Нам нужно еще доказать, что приведенное выше условие является в каждом случае необходимым для равновесия. Очевидно, что это так во всех ситуациях, когда активные тенденции в системе уравновешены таким образом, что изменения всякого рода, кроме тех, которые исключены при установле-

нии условий равновесия, могут происходить *обратимо* (т. е. как в положительном, так и в отрицательном направлениях) в состояния, которые бесконечно мало отличаются от рассматриваемого. В данном случае можно опустить знак неравенства и записать условие равновесия в виде

$$(\delta\eta)_\varepsilon = 0, \text{ т. е. } (\delta\varepsilon)_\eta = 0. \tag{10}$$

Но чтобы доказать, что ранее приведенное условие является необходимым в каждом случае, следует продемонстрировать, что всякий раз, когда в изолированной системе не происходит никаких изменений, хотя имеется произвольная бесконечно малая вариация ее состояния, эта вариация вызывает такие изменения в системе, которые предотвращаются пассивными силами или аналогичными им силами сопротивления. При этом считается, что в указанную бесконечно малую вариацию не включается конечное изменение положения любого (даже бесконечно малого) количества вещества, если такое перемещение, не затрагивая энтропию системы, уменьшает ее энергию на величину, которая не является бесконечно малой по сравнению с вариациями параметров, определяющих состояние системы (если система содержит теплоизолированные части, то предполагается, что перемещение вещества не меняет энтропию каждой такой части). Поскольку описанное изменение состояния системы уменьшает ее энергию, а энтропию оставляет прежней, то следует считать, что произвести это изменение теоретически возможно, пусть даже весьма непрямым способом. При этом будет получено некоторое количество работы (помимо всей работы, затраченной на систему). Следовательно, можно сделать вывод, что активные силы или тенденции в системе благоприятствуют рассматриваемому изменению состояния и, если это изменение не предотвращается пассивными силами, равновесие невозможно.

Можно считать, что предыдущих рассуждений достаточно для обоснования приведенного критерия равновесия. Из этого критерия легко выводятся условия устойчивости. Перейдем теперь к применению этих принципов для систем, состоящих из гетерогенных веществ, и получим законы, справедливые для разных классов явлений. Для этой цели мы воспользуемся второй формулировкой критерия равновесия, во-первых, потому что при такой формулировке легче ввести условие отсутствия тепловой связи между разными частями системы, и, во-вторых, принимая во внимание вид условий равновесия, более удобно сделать энтропию, а не энергию одной из независимых переменных, определяющих состояние системы.

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ СОПРИКАСАЮЩИХСЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАСС БЕЗ УЧЕТА СИЛ ТЯГОТЕНИЯ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИЛ, ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

Чтобы самым прямым способом получить наиболее существенные и типичные законы химического равновесия, рассмотрим в первую очередь простейший случай. Исследуем условия равновесия некоторой массы, состоящей из различных веществ, которая заключена в твердую и неподвижную оболочку. Оболочка предполагается непроницаемой для любого из заключен-

ных в ней веществ и не меняющей своих свойств под их воздействием. Кроме того, она совершенно не проводит тепла. Предположим, что ситуация не усложняется действием силы тяжести или электрических полей и что давление в твердых частях масс одинаково по всем направлениям. Мы еще больше упростим задачу, полагая, что изменения тех частей энергии и энтропии, которые относятся к поверхностям раздела гетерогенных масс, пренебрежимо малы по сравнению с изменениями тех частей энергии и энтропии, которые связаны с количеством вещества в массах. Другими словами, мы исключаем из рассмотрения теорию капиллярности.

Заметим, что допущение о наличии твердой и непроводящей тепло оболочки, в которую заключены рассматриваемые массы, не приводит к потере общности. Действительно, если какая-либо масса вещества находится в равновесии, то равновесие сохранится и после заключения всей массы или любой ее части в оболочку с описанными выше свойствами. Поэтому условия равновесия для массы, помещенной в такую оболочку, совершенно общие и при равновесии всегда обязаны выполняться. Что касается остальных предположений, то все исключенные пока факторы станут впоследствии предметом особого рассмотрения.

Условия равновесия между первоначально существующими гомогенными частями данной массы

Рассмотрим вначале энергию любой гомогенной части данной массы и изменение энергии, связанное с любым возможным изменением состава или состояния этой части (термин *гомогенная* означает, что рассматриваемая часть является однородной по всему объему не только с точки зрения химического состава, но и по физическому состоянию). Если считать, что род и количество вещества в данной гомогенной массе неизменны, то энергия массы ε является функцией ее энтропии η и объема v, причем дифференциалы этих величин удовлетворяют соотношению

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv, \tag{11}$$

где t — абсолютная температура массы, а p — давление. При этом $td\eta$ — получаемая массой теплота, а pdv — производимая ею в процессе перехода работа. Если представим себе, что вещество массы может изменяться, и обозначим через $m_1, m_2, \ldots, m_n$ количества различных веществ $S_1, S_2, \ldots, S_n$, из которых состоит масса, то ε, очевидно, будет функцией $\eta, v, m_1, m_2, \ldots, m_n$, и для полного дифференциала ε следует написать

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_n dm_n, \tag{12}$$

где $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ обозначают частные производные от ε по $m_1, m_2, \ldots, m_n$.

Вещества $S_1, S_2, \ldots, S_n$, из которых, как мы считаем, состоит масса, должны, разумеется, обеспечивать независимость дифференциалов $dm_1, dm_2, \ldots, dm_n$. Через эти дифференциалы должны выражаться любые возможные изменения в составе гомогенной массы, в том числе и такие, которые обусловлены поглощением веществ, отличных от любого из первоначально имеющихся. Поэтому может оказаться необходимым включить в уравнение

члены, относящиеся и к таким компонентам, которые вначале отсутствуют в рассматриваемой гомогенной массе, при условии, разумеется, что эти вещества или составляющие их элементы могут быть найдены в некоторой другой части всей данной массы.

Если указанные условия выполняются, то выбор веществ, которые можно считать компонентами рассматриваемой массы, определяется исключительно соображениями удобства и совершенно не зависит от каких-либо теоретических представлений о внутреннем строении массы. Число компонентов иногда может быть больше, иногда меньше числа присутствующих химических элементов. Например, рассматривая равновесие в сосуде, содержащем воду, свободный водород и кислород, мы будем вынуждены различать три компонента в газообразной фазе. Однако при рассмотрении равновесия между разбавленной серной кислотой и ее паром следует различать в жидкой массе только два компонента: серную кислоту (безводную или раствор любой концентрации) и остальную воду. Если же рассматривается серная кислота максимальной концентрации, находящаяся в соприкосновении с веществами, у которых она может отнимать воду, то условие независимости дифференциалов требует, чтобы одним из компонентов считалась кислота в состоянии максимальной концентрации. Количество этого компонента может, таким образом, меняться как в положительную, так и в отрицательную сторону, тогда как количество другого компонента может возрастать, но не может падать ниже нуля.

Мы можем для краткости называть некоторое вещество S_a *действительным компонентом* любой гомогенной массы, чтобы подчеркнуть, что количество m_a этого вещества в данной массе может как увеличиваться, так и уменьшаться (впрочем, мы можем выбрать другие компоненты так, что $m_a = 0$). Вещество S_b мы можем назвать *возможным компонентом*, чтобы указать, что это вещество может быть добавлено к рассматриваемой гомогенной массе, но не может быть от нее отнято. В этом случае, как видно из приведенного примера, следует выбрать компоненты таким образом, чтобы $m_b = 0$ [5].

Единицы для измерения количества того или иного компонента данной массы могут быть выбраны независимо друг от друга. Для определенности можно считать, что количество любого вещества измеряется его весом или массой. Однако в некоторых случаях может оказаться более удобным использовать в качестве единиц для составных частей химические эквиваленты последних.

Следует заметить, что для применимости уравнения (12) не обязательно сохранять гомогенность массы, для которой написано это уравнение. Допустимы нарушения гомогенности вследствие изменений в природе и состоянии массы при условии, однако, что во всех частях массы изменения ее природы и состояния бесконечно малы. В самом деле, если выполняется такое условие, то уравнение типа (12) наверняка справедливо для всех бесконечно малых частей гомогенной (первоначально) массы. Т. е. если мы обозначим $D\varepsilon$ — энергию, $D\eta$ — энтропию и т. д. любой бесконечно малой части, то

$$dD\varepsilon = tdD\eta - pdDv + \mu_1 dDm_1 + \mu_2 dDm_2 + \ldots + \mu_n dDm_n, \qquad (13)$$

откуда путем интегрирования по всей первоначально гомогенной массе можно получить уравнение (12).

Предположим теперь, что вся масса разделена на части таким образом, что каждая часть гомогенна, и рассмотрим такие изменения энергии системы, которые обусловлены изменениями состава и состояния нескольких частей. Предполагается, что эти части остаются гомогенными (по крайней мере, приближенно) и в совокупности заполняют все пространство внутри оболочки. Сначала рассмотрим случай, когда все части состоят из одних и тех же веществ, причем каждое из веществ S_1, S_2, S_3, . . ., S_n является действительным компонентом каждой части. Если отмечать буквы, относящиеся к разным частям системы, штрихами, то вариацию энергии системы можно записать в виде $\delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' + \ldots$ Тогда общее условие равновесия приводит к требованию

$$\delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' + \ldots \geqslant 0, \tag{14}$$

накладываемому на все вариации, совместимые с *уравнениями связей* [5]. Последние должны отражать тот факт, что энтропия и объем всей данной массы, а также полные количества любого из веществ S_1, S_2, . . ., S_n остаются неизменными. Предположим, что другие связи не накладываются. Тогда для равновесия необходимо, чтобы

$$\begin{aligned} t'\delta\eta' - p'\delta v' + \mu_1'\delta m_1' + \mu_2'\delta m_2' + \ldots + \mu_n'\delta m_n' + t''\delta\eta'' - p''\delta v'' + \mu_1''\delta m_1'' + \\ + \mu_2''\delta m_2'' + \ldots + \mu_n''\delta m_n'' + \ldots \geqslant 0 \end{aligned} \tag{15}$$

при любых значениях вариаций, для которых

$$\delta\eta' + \delta\eta'' + \delta\eta''' + \ldots = 0, \tag{16}$$

$$\delta v' + \delta v'' + \delta v''' + \ldots = 0, \tag{17}$$

$$\left.\begin{aligned} \delta m_1' + \delta m_1'' + \delta m_1''' + \ldots = 0, \\ \delta m_2' + \delta m_2'' + \delta m_2''' + \ldots = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \delta m_n' + \delta m_n'' + \delta m_n''' + \ldots = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Для этого, очевидно, необходимо и достаточно, чтобы [6]

$$t' = t'' = t''' = \ldots, \tag{19}$$

$$p' = p'' = p''' = \ldots, \tag{20}$$

$$\left.\begin{aligned} \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots, \\ \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots, \\ \mu_n' = \mu_n'' = \mu_n''' = \ldots \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

[5] Термин «equations of condition» здесь переведен как «уравнения связей», что подчеркивает аналогию с аналитической механикой, которой руководствовался Гиббс, но удобнее называть эти уравнения «дополнительными условиями». В дальнейшем переводе используются оба термина.— *Примеч. ред.*

[6] Это доказывается методом неопределенных множителей Лагранжа.— *Примеч. ред.*

Уравнения (19) и (20) выражают условия теплового и механического равновесия, т. е. постоянство температуры и давления по всей массе. Уравнения (21) представляют собой характерные условия химического равновесия. Если назвать величину μ_x, определяемую уравнением, подобным (12), *потенциалом* вещества S_x в рассматриваемой гомогенной массе, то эти условия можно выразить следующим образом: *потенциал каждого компонента должен быть постоянным в пределах всей данной массы* [7].

Следует напомнить, что мы предположили отсутствие каких-либо ограничений на свободу перемещения или способ соединения веществ, входящих в состав данной массы, а также считали, что каждое из этих веществ действительно является компонентом всех частей данной массы.

Состояние всей массы будет полностью определено (при условии, что расположение и форма ее различных гомогенных частей считаются несущественными), если известны значения величин, вариации которых входят в (15). Число этих величин, которые можно назвать независимыми переменными, равно, очевидно, $(n + 2)\nu$, где ν обозначает число гомогенных частей, на которые разделена вся масса. Все величины, встречающиеся в (19)—(21), являются функциями этих переменных и могут рассматриваться как известные функции, если энергия каждой части известна как функция ее энтропии, объема и количеств ее компонентов (см. уравнение (12)). Поэтому уравнения (19)—(21) можно рассматривать как $(\nu - 1)(n + 2)$ независимых соотношений между независимыми переменными. Объем всей массы и известные полные количества различных веществ дают еще $n + 1$ уравнение. Если мы знаем также полную энергию или полную энтропию данной массы, то в нашем распоряжении будет столько же уравнений, сколько имеется независимых переменных.

Но если какое-либо из веществ S_1, S_2, . . ., S_n является только возможным компонентом некоторой части данной массы, то вариация δm количества такого вещества в данной части не может принимать отрицательных значений. При этом общее условие равновесия (15) не требует, чтобы потенциал такого вещества в данной части равнялся бы потенциалу того же вещества в тех частях, в которых данное вещество является действительным компонентом; требуется лишь, чтобы первый был не меньше. В этом случае вместо (21) мы можем написать

$$\mu_1 = M_1$$

для всех частей, в которых S_1 — действительный компонент, и

$$\mu_1 \geqslant M_1$$

для всех частей, в которых S_1 — возможный (но не действительный) компонент;

$$\mu_2 = M_2 \qquad (22)$$

для всех частей, в которых S_2 — действительный компонент, и

$$\mu_2 \geqslant M_2$$

[7] По современной терминологии μ — химический потенциал.— *Примеч. ред.*

для всех частей, в которых S_2 — возможный (но не действительный) компонент, и т. д. Здесь M_1, M_2, . . . обозначают константы, значения которых определяются этими равенствами.

Если теперь предположим, что компоненты (действительные или возможные) разных гомогенных частей данной массы не одинаковы, то выводы будут того же рода, что и раньше, при условии, однако, что все различные компоненты *независимы* (т. е. ни один из них не может образовываться из остальных), так что полное количество каждого компонента фиксировано. Общее условие равновесия (15) и дополнительные условия (16) — (18) сохраняют свой вид. Единственное изменение может заключаться в том, что если какое-нибудь из веществ S_1, S_2, . . ., S_n не является компонентом (действительным или возможным) какой-либо части, то слагаемое μdm для этого вещества и соответствующей части будет отсутствовать в первом уравнении, а слагаемое δm — в последнем [8]. При этом не потребуется изменять вид условий равновесия, выраженных формулами (19), (20), (22), однако число отдельных условий, содержащихся в (22), будет, разумеется, меньше, чем если бы все компоненты входили в состав всех частей. Поэтому всякий раз, когда можно считать, что каждая из различных гомогенных частей данной массы состоит из некоторых или из всех веществ, входящих в один и тот же набор, причем ни одно из этих веществ не может образовываться из других, условие, которое (вместе с равенством температуры и давления) является необходимым и достаточным для равновесия между различными частями данной массы, можно сформулировать следующим образом: *потенциал каждого из веществ, входящих в состав данной массы, должен иметь постоянное значение для всех частей массы, для которых данное вещество является действительным компонентом, и должен иметь величину, не меньшую этого постоянного значения, для всех тех частей, для которых указанное вещество является возможным компонентом.*

Число уравнений, даваемых этими условиями, после исключения M_1, M_2, . . ., M_n будет меньше, чем $(n+2)(\nu-1)$, на число тех членов в (15), в которых вариация величин δm либо с необходимостью равна нулю, либо не может принимать отрицательных значений. На это же число уменьшается количество переменных, подлежащих определению, или же, если мы пожелаем, то можем написать уравнение вида $m = 0$ для каждого из указанных слагаемых. Но когда вещество является возможным компонентом рассматриваемой части, существует также условие (выражаемое знаком $\geqslant$), которое должно показывать, совместимо ли с равновесием предположение, что это вещество не есть действительный компонент.

Предположим теперь, что не все вещества S_1, S_2, . . ., S_n независимы друг от друга, т. е. некоторые из них могут образовываться из других. Рассмотрим вначале очень простой случай. Пусть вещество S_3 состоит из S_1 и S_2, соединенных в отношении $a : b$, причем S_1 и S_2 присутствуют как действительные компоненты в некоторых частях данной массы, а S_3 — в некоторых других частях, которые не содержат S_1 и S_2 в качестве независимо изменяющихся компонентов. Общее условие равновесия будет по-прежнему иметь

---

[8] Имеются в виду уравнения (15) и (18).— *Примеч. перев.*

вид (15), однако некоторые из слагаемых типа $\mu\delta m$ будут опущены. Условие равновесия можно записать более кратко

$$\sum(t\delta\eta)-\sum(p\delta v)+\sum(\mu_1\delta m_1)+\sum(\mu_2\delta m_2)+\ldots+\sum(\mu_n\delta m_n)\geqslant 0, \quad (23)$$

где знак Σ обозначает суммирование по разным частям данной массы. Но вместо трех дополнительных условий

$$\Sigma\delta m_1=0, \quad \Sigma\delta m_2=0, \quad \Sigma\delta m_3=0 \quad (24)$$

остаются два [9]

$$\begin{aligned}\sum\delta m_1+\frac{a}{a+b}\sum\delta m_3=0,\\ \sum\delta m_2+\frac{b}{a+b}\sum\delta m_3=0.\end{aligned} \quad (25)$$

Другие дополнительные условия

$$\Sigma\delta\eta=0, \quad \Sigma\delta v=0, \quad \Sigma\delta m_4=0, \ldots \quad (26)$$

не меняются [6]. Так как теперь все значения вариаций, которые удовлетворяют уравнениям (24), будут также удовлетворять уравнениям (25), то очевидно, что все частные условия равновесия, которые мы уже вывели — (19), (20), (22),— необходимы и в этом случае. Если они выполнены, то общее условие равновесия (23) сводится к

$$M_1\Sigma\delta m_1+M_2\Sigma\delta m_2+M_3\Sigma\delta m_3\geqslant 0. \quad (27)$$

Действительно, хотя может быть и так, что μ_1', например, больше, чем M_1, но это возможно только в том случае, когда соответствующая вариация $\delta m_1'$ не может принимать отрицательных значений. Следовательно, если выполняется условие (27), должно удовлетворяться и (23). Обратно, если удовлетворяется (23), неравенство (27) тоже должно быть выполнено при условии, однако, что вариация количества любого вещества равна нулю во всех тех частях системы, в которых это вещество не является действительным компонентом. Но, поскольку такое ограничение не меняет области возможных значений $\Sigma\delta m_1$, $\Sigma\delta m_2$ и $\Sigma\delta m_3$, на него можно не обращать внимания. Поэтому условия (23) и (27) полностью эквивалентны, когда удовлетворяются (19), (20) и (22). Теперь с помощью дополнительных условий (25) мы можем исключить $\Sigma\delta m_1$ и $\Sigma\delta m_2$ из (27) и получить

$$-aM_1\Sigma\delta m_3-bM_2\Sigma\delta m_3+(a+b)M_3\Sigma\delta m_3\geqslant 0 \quad (28)$$

или, поскольку значения $\Sigma\delta m_3$ могут быть либо положительными, либо отрицательными, то

$$aM_1+bM_2=(a+b)M_3. \quad (29)$$

Уравнение (29) есть дополнительное условие равновесия, которое является в рассматриваемом случае необходимым.

---

[9] Поскольку $\Sigma\delta m_1/\Sigma\delta m_2=a/b$ и $\Sigma\delta\,(m_1+m_2+m_3)=0$.— *Примеч. ред.*

Соотношения между компонентами могут быть менее простыми, чем в этом случае, но в любом случае они будут приводить только к изменениям дополнительных условий. Их можно всегда найти без труда, причем с помощью этих уравнений можно исключить из общего условия равновесия столько вариаций, сколько существует дополнительных условий, после чего коэффициенты при оставшихся вариациях можно положить равными нулю. Исключение составляют коэффициенты при тех вариациях, которые не могут принимать отрицательных значений; такие коэффициенты должны быть равными нулю или бóльшими. В каждом частном случае все эти операции легко выполнимы, однако представляет интерес рассмотреть общий вид получающихся уравнений.

Предположим, что различные гомогенные части содержат все n компонентов S_1, S_2, . . ., S_n и что нет никаких ограничений на свободу их перемещений и соединений друг с другом. Ограничим пока общность задачи, предположив, что каждое из этих веществ является действительным компонентом некоторой части данной массы [10]. Если некоторые из этих компонентов могут образовываться из других, то все такие связи можно выразить уравнениями вида

$$\alpha\mathfrak{S}_a + \beta\mathfrak{S}_b + \ldots = \varkappa\mathfrak{S}_k + \lambda\mathfrak{S}_l + \ldots, \tag{30}$$

где $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, $\mathfrak{S}_k$, . . . обозначают единицы веществ S_a, S_b, S_k, . . . (т. е. некоторых из веществ S_1, S_2, . . ., S_n), а α, β, $\varkappa$, . . .— числа. Следует заметить, что в этих уравнениях фигурируют не отвлеченные величины и знак $=$ обозначает как качественную, так и количественную эквивалентность. Предположим, что существует r независимых уравнений такого типа. Из этих уравнений можно без труда вывести дополнительные условия, относящиеся к компонентам, но нет нужды рассматривать их особо. Очевидно, что им удовлетворяют любые значения вариаций, которые удовлетворяют уравнениям (18); следовательно, частные условия равновесия (19), (20), (22) должны быть в данном случае необходимыми, и, если они выполняются, общее условие равновесия (15) или (23) сводится к

$$M_1 \sum \delta m_1 + M_2 \sum \delta m_2 + \ldots + M_n \sum \delta m_r \geqslant 0. \tag{31}$$

Это следует из такого же рассмотрения, как использованное для уравнений (23) и (27). Теперь, очевидно, можно придать величинам $\Sigma\delta m_a$, $\Sigma\delta m_b$, $\Sigma\delta m_k$, . . . значения, пропорциональные входящим в уравнение (30) числам α, β, $-\varkappa$, . . ., а также эти же значения с противоположным знаком, полагая $\Sigma\delta m = 0$ во всех других членах [7]. Отсюда получаем

$$\alpha M_a + \beta M_b + \ldots - \varkappa M_k - \lambda M_l - \ldots = 0 \tag{32}$$

или

$$\alpha M_a + \beta M_b + \ldots = \varkappa M_k + \lambda M_l + \ldots \tag{33}$$

---

[10] Когда мы перейдем к отысканию условий равновесия в случае, когда образуются массы, отличающиеся от всех ранее присутствовавших, то мы снова рассмотрим всю проблему равновесия гетерогенных масс, заключенных в теплоизолирующую оболочку, и дадим ей более общее решение, свободное от указанного ограничения.

Необходимо заметить, что последнее уравнение имеет тот же вид и те же коэффициенты, что и уравнение (30), с заменой $\mathfrak{S}$ на M. Очевидно, что существует подобное условие равновесия для каждого из r уравнений типа (30), и их можно просто получить, заменяя в этих уравнениях $\mathfrak{S}$ на M. Когда эти условия выполняются, (31) будет удовлетворяться при любых возможных значениях $\Sigma\delta m_1$, $\Sigma\delta m_2$, . . ., $\Sigma\delta m_n$, поскольку возможны только такие значения этих величин, для которых уравнение

$$\left(\sum \delta m_1\right)\mathfrak{S}_1 + \left(\sum \delta m_2\right)\mathfrak{S}_2 + \ldots + \left(\sum \delta m_n\right)\mathfrak{S}_n = 0, \tag{34}$$

содержащее эти значения, является следствием r уравнений типа (30), т. е. может быть получено из них с помощью обычного линейного преобразования. Поэтому благодаря соответствию между (31) и (34), а также между r уравнениями типа (33) и r уравнениями типа (30) условия, полученные приданием любых возможных значений вариациям в (31), могут быть также выведены из r уравнений, подобных (33). Другими словами, условие (31) выполняется, если удовлетворяются r уравнений типа (33). Поэтому r уравнений, подобных (33), вместе с (19), (20) и (22) эквивалентны общему условию (15) или (23).

Для определения состояния данной массы, находящейся в равновесии и имеющей заданный объем и заданную энергию или энтропию, условие равновесия дает дополнительные уравнения — по одному для каждого из r независимых соотношений между n компонентами. Однако число уравнений, выражающих наши сведения о веществе данной массы соответственно уменьшается до $n - r$ так же, как и число уравнений связей между количествами различных компонентов. Последние уравнения могут быть получены из первых путем дифференцирования.

Условия, соответствующие возможному образованию масс, отличных от первоначально присутствующих

Изменения, которые мы до сих пор рассматривали, не включают в себя все возможные бесконечно малые изменения состояния данной массы. Поэтому полученные выше частные условия, хотя и являются всегда необходимыми для равновесия (если нет никаких других уравнений связей, кроме тех, которые мы предполагали), но не всегда достаточны. Ведь, кроме бесконечно малых изменений в состоянии и составе отдельных частей данной массы, могут образовываться бесконечно малые массы вещества, которые резко отличаются по своему состоянию и составу от всех первоначально имеющихся. Такие части всей массы в ее новом состоянии, которые не могут рассматриваться как части первоначально существовавшей массы, претерпевшей бесконечно малое изменение состояния и состава, мы будем называть *новыми частями*. Они обязательно являются бесконечно малыми. Так как вакуум удобнее считать предельным случаем чрезвычайного разрежения, а не рассматривать специально возможное образование пустых областей внутри данной массы, то термин *новые части* будет использоваться и для пустых областей, которые могут образовываться, хотя вначале их не было. Для обозначения бесконечно малых величин энергии, энтропии и объема каждой из новых час-

тей, а также бесконечно малых количеств компонентов этих частей мы будем употреблять символы $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1, Dm_2, . . ., Dm_n. Составляющие вещества S_1, S_2, . . ., S_n должны теперь выбираться таким образом, чтобы содержать не только независимо изменяющиеся компоненты (действительные или возможные) всех частей имевшейся первоначально массы, но и компоненты всех новых частей, возможное образование которых нам приходится рассматривать. Знак δ, как и прежде, будет использоваться для обозначения бесконечно малых изменений величин, относящихся к тем частям, состояние и состав которых меняются бесконечно мало и которые для отличия мы будем называть *первоначальными частями*, включая в это понятие и пустые области, если они существуют первоначально внутри оболочки, окружающей систему. Поскольку мы можем разделить данную массу на столько частей, на сколько захотим, и поскольку не только выбор первоначальных границ, но и перемещения этих границ в процессе любого изменения состояния системы являются произвольными, мы можем так определить части, которые названы первоначальными, чтобы считать их гомогенными в начальный момент, остающимися такими далее и составляющими первоначально всю систему.

Наиболее общее выражение для изменения энергии всей системы, очевидно, имеет вид

$$\Sigma\delta\varepsilon + \Sigma D\varepsilon, \tag{35}$$

где первая сумма относится ко всем первоначальным частям, а вторая — ко всем новым частям. Во всем обсуждении этого вопроса символы δ или D, следующие за знаком Σ, определенно указывают, относится ли суммирование к первоначальным или к новым частям. Поэтому общее условие равновесия есть

$$\Sigma\delta\varepsilon + \Sigma D\varepsilon \geqslant 0 \tag{36}$$

или, если подставить значение $\delta\varepsilon$ из уравнения (12),

$$\sum D\varepsilon + \sum(t\delta\eta) - \sum(p\delta v) + \sum(\mu_1\delta m_1) + \sum(\mu_2\delta m_2) + \ldots + \sum(\mu_n\delta m_n) \geqslant 0. \tag{37}$$

Если какие-либо из веществ S_1, S_2, . . ., S_n могут образовываться из других, мы предположим, как и прежде (см. с. 74), что такие связи выражаются равенствами между единичными количествами различных веществ. Пусть это будут

$$\left.\begin{aligned} a_1\mathfrak{S}_1 + a_2\mathfrak{S}_2 + \ldots + a_n\mathfrak{S}_n &= 0,\\ b_1\mathfrak{S}_1 + b_2\mathfrak{S}_2 + \ldots + b_n\mathfrak{S}_n &= 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} r \text{ уравнений.} \tag{38}$$

Дополнительные условия (если нет ограничений на свободу перемещения и состав компонентов) запишутся следующим образом:

$$\Sigma\delta\eta + \Sigma D\eta = 0, \tag{39}$$

$$\Sigma\delta v + \Sigma Dv = 0, \tag{40}$$

и к ним добавляются $n - r$ уравнений вида [11]

$$h_1\left(\sum \delta m_1 + \sum Dm_1\right) + h_2\left(\sum \delta m_2 + \sum Dm_2\right) + \ldots + h_n\left(\sum \delta m_n + \sum Dm_n\right) = 0,$$

$$i_1\left(\sum \delta m_1 + \sum Dm_1\right) + i_2\left(\sum \delta m_2 + \sum Dm_2\right) + \ldots + i_n\left(\sum \delta m_n + \sum Dm_n\right) = 0, \quad (41)$$

. . . .

Применяя теперь «метод множителей» Лагранжа [12], вычтем $T\,(\Sigma\delta\eta + \Sigma D\eta) - P\,(\Sigma\delta v + \Sigma Dv)$ из первого члена общего условия равновесия (37). При этом T и P — постоянные, значения которых пока произвольны. Точно так же можно поступить с остальными условиями связей, но мы получим тот же результат более просто другим способом. Вначале заметим, что

$$\left(\sum \delta m_1 + \sum Dm_1\right)\mathfrak{S}_1 + \left(\sum \delta m_2 + \sum Dm_2\right)\mathfrak{S}_2 + \ldots + \left(\sum \delta m_n + \sum Dm_n\right)\mathfrak{S}_n = 0 \quad (42)$$

и что это равенство тождественно справедливо для всех возможных значений величин, стоящих в скобках, если вместо r величин из $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \ldots, \mathfrak{S}_n$ подставить их значения, выраженные через остальные с помощью уравнений (38). (Хотя $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \ldots, \mathfrak{S}_n$ не являются отвлеченными величинами, все-таки очевидно, что операции, необходимые для приведения линейных уравнений, применимы к уравнениям (38).) Поэтому уравнение (42) останется справедливым, если вместо $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \ldots, \mathfrak{S}_n$ мы подставим n чисел, которые удовлетворяют уравнениям (38). Пусть $M_1, M_2, \ldots, M_n$ — эти числа, т. е. пусть

$$\left.\begin{array}{l} a_1M_1 + a_2M_2 + \ldots a_nM_n = 0, \\ b_1M_1 + b_2M_2 + \ldots b_nM_n = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} r \text{ уравнений.} \quad (43)$$

тогда

$$M_1\left(\sum \delta m_1 + \sum Dm_1\right) + M_2\left(\sum \delta m_2 + \sum Dm_2\right) + \ldots + M_n\left(\sum \delta m_n + \sum Dm_n\right) = 0. \quad (44)$$

Это выражение, в котором значения $n - r$ постоянных $M_1, M_2, \ldots, M_n$ пока произвольны, также вычтем из первого члена общего условия равновесия

---

[11] Что касается соотношения между коэффициентами в (41) и (38), то читатель легко убедится, что коэффициенты любого из уравнений (41), будучи подставлены вместо $S_1, S_2, \ldots, S_n$, удовлетворяют всем уравнениям (38). Легко убедиться также, что получающееся таким образом условие — единственное, которому обязаны удовлетворять эти коэффициенты, за тем исключением, что $n - r$ наборов коэффициентов должны быть независимы, т. е. должны образовывать независимые уравнения, причем указанное соотношение между коэффициентами двух наборов уравнений является взаимным.

[12] Из-за знака $\geqslant$ в (37) и из-за того, что некоторые вариации не могут принимать отрицательных значений, промежуточные рассуждения будут более громоздкими, чем это было бы необходимо без указанных ограничений.

(37). При этом получим

$$\sum D\varepsilon + \sum(t\delta\eta) - \sum(p\delta v) + \sum(\mu_1\delta m_1) + \ldots + \sum(\mu_n\delta m_n) - T\sum\delta\eta + \\ + P\sum\delta v - M_1\sum\delta m_1 - \ldots - M_n\sum\delta m_n - T\sum D\eta + P\sum Dv - \\ - M_1\sum Dm_1 - \ldots - M_n\sum Dm_n \geqslant 0. \quad (45)$$

Таким образом, если придать T, P, M_1, M_2, . . ., M_n любые значения, совместимые с (43), то можно утверждать, что для равновесия необходимо и достаточно, чтобы неравенство (45) оставалось справедливым для всяких изменений состояния системы, которые совместимы с уравнениями связей (39) — (41). Однако в случае равновесия всегда можно, не нарушая уравнения (43), придать величинам T, P, M_1, M_2, . . ., M_n такие значения, что (45) останется верным для всех изменений состояния системы и всех вариаций количеств составляющих систему веществ, даже если эти вариации не совместимы с уравнениями связей (39) — (41). Действительно, когда этого нельзя сделать, то можно, применяя (45) к вариациям в системе, не обязательно подчиненным уравнениям связей (39) — (41), получить ограничения для T, P, M_1, M_2, ..., M_n, некоторые из которых будут несовместимы с другими или с уравнениями (43). Эти ограничения представим в виде

$$A \geqslant 0, \quad B \geqslant 0, \ldots, \quad (46)$$

где A, B, . . . — линейные функции T, P, M_1, M_2, . . ., M_n. Из этих ограничений можно вывести одно условие вида

$$\alpha A + \beta B + \ldots \geqslant 0, \quad (47)$$

где α, β, . . .— положительные константы, которое не может быть справедливым одновременно с уравнениями (43). Однако из вида неравенства (47) ясно, что его можно получить, подобно любому из ограничений (46), непосредственно из (45), применяя эту формулу к определенному переходу в системе (может быть, не подчиненному уравнениям связей (39) — (41)). Поскольку неравенство (47) не может быть совместимо с уравнениями (43), то прежде всего очевидно, что оно не может содержать T или P. Поэтому при упомянутом выше переходе в системе (для которого (45) сводится к (47))

$$\Sigma\delta\eta + \Sigma D\eta = 0 \quad \text{и} \quad \Sigma\delta v + \Sigma Dv = 0,$$

так что уравнения связей (39) и (40) удовлетворяются. Кроме того, по тем же соображениям однородная функция первой степени от M_1, M_2, . . ., M_n (47) должна быть такой, что ее значение задается уравнениями (43). Но найденное таким образом значение может быть только нулем, что очевидно из формы этих уравнений. Отсюда следует

$$\left(\sum\delta m_1 + \sum Dm_1\right) M_1 + \left(\sum\delta m_2 + \sum Dm_2\right) M_2 + \ldots + \left(\sum\delta m_n + \\ + \sum Dm_n\right) M_n = 0 \quad (48)$$

для любых значений M_1, M_2, . . ., M_n, которые удовлетворяют уравнениям (43), и поэтому

$$\left(\sum\delta m_1 + \sum Dm_1\right)\mathfrak{S}_1 + \left(\sum\delta m_2 + \sum Dm_2\right)\mathfrak{S}_2 + \ldots + \left(\sum\delta m_n + \sum Dm_n\right)\mathfrak{S}_n = 0 \quad (49)$$

для любых численных значений $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \ldots, \mathfrak{S}_n$, которые удовлетворяют уравнениям (38). Уравнение (49) поэтому остается справедливым, если вместо r из величины $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \ldots, \mathfrak{S}_n$ подставить их значения, выраженные через другие с помощью уравнений (38). Следовательно, (49) будет выполняться, если использовать $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \ldots, \mathfrak{S}_n$, как и раньше, для обозначения единиц различных компонентов. Понимаемое таким образом, это уравнение выражает тот факт, что значения величин, стоящих в скобках, согласуются с уравнениями связей (41). Поэтому рассматриваемый переход в системе не нарушает какого-либо уравнения связи, и, так как (45) несправедливо для этого перехода, а также для всех значений T, P, M_1, $M_2, \ldots, M_n$, совместимых с уравнениями (43), состояние системы не может быть состоянием равновесия. Отсюда вытекает, что для равновесия необходимо и, очевидно, достаточно, чтобы можно было придать T, P, M_1, $M_2, \ldots, M_n$ такие значения, совместимые с уравнениями (43), что условие (45) останется справедливым для любых изменений в системе, независимо от наложенных связей (39) — (41).

Для этого необходимо и достаточно, чтобы выполнялись условия

$$t = T, \quad p = P, \tag{50}$$

$$\mu_1\delta m_1 \geqslant M_1\delta m_1, \quad \mu_2\delta m_2 \geqslant M_2\delta m_2, \ldots, \mu_n\delta m_n \geqslant M_n\delta m_n \tag{51}$$

для каждой из *первоначальных частей* в смысле данного выше определения, а также чтобы

$$D\varepsilon - TD\eta + PDv + M_1Dm_1 - M_2Dm_2 - \ldots - M_nDm_n \geqslant 0 \tag{52}$$

для каждой из *новых частей*. Если к этим условиям мы добавим уравнения (43), то T, P, M_1, $M_2, \ldots, M_n$ можно рассматривать просто как неизвестные величины, которые следует исключить.

По поводу условий (51) можно заметить, что если вещество S_1 является действительным компонентом части данной массы, отмеченной одним штрихом, то $\delta m_1'$ может быть либо положительной, либо отрицательной величиной, при этом $\mu_1' = M_1$. Однако если S_1 является только возможным компонентом этой части, то $\delta m_1'$ не может принимать отрицательные значения, и мы имеем $\mu_1' \geqslant M_1$.

Формулы (50), (51) и (43) представляют собой те же частные условия равновесия, которые были получены ранее с помощью менее общего процесса. Остается обсудить (52). Эта формула должна быть справедливой для любой бесконечно малой массы в новом состоянии системы, причем эта масса не является даже приблизительно гомогенной ни с одной из окружающих масс. Выражения $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1, $Dm_2, \ldots, Dm_n$ обозначают энергию, энтропию и объем этой бесконечно малой массы, а также количества веществ S_1, $S_2, \ldots$ $\ldots, S_n$, которые мы считаем компонентами массы (не обязательно *независимо* изменяющимися компонентами). Если существует несколько способов составить массу из указанных веществ, мы вправе выбрать наиболее удобный. В самом деле, непосредственно из соотношений между M_1, $M_2, \ldots, M_n$ следует, что результат будет один и тот же в любом случае. Если мы теперь предположим, что значения $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1, $Dm_2, \ldots, Dm_n$ пропорциональны значениям ε, η, v, m_1, $m_2, \ldots, m_n$ для любой большой гомогенной массы

со сходным составом и находящейся при той же температуре и давлении, то условие (52) эквивалентно такому:

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \ldots - M_n m_n \geqslant 0 \qquad (53)$$

для любого большого гомогенного тела, которое может состоять из веществ $S_1, S_2, \ldots, S_n$.

Однако справедливость последнего преобразования нельзя признать без значительных ограничений. Здесь предполагается, что соотношение между энергией, энтропией, объемом и количествами разных компонентов очень малой массы, окруженной веществами различного состава, находящимися в различных состояниях, такое же, как если бы рассматриваемая масса образовывала часть большого гомогенного тела. Действительно, мы с самого начала предположили, что можем пренебречь той частью энергии и других величин, которая связана с поверхностями, разделяющими гетерогенные массы. Во многих случаях и для многих целей, как и вообще, когда массы велики, такое предположение вполне законно, но в случае масс, которые образованы внутри веществ, либо между веществами разной природы или находящимися в различных состояниях и которые в начальный момент после формирования должны быть бесконечно малы, подобное допущение, очевидно, совершенно незаконно, так как поверхности раздела следует считать бесконечно большими по отношению к массам. Впоследствии мы увидим, каким образом необходимо изменить наши формулы, чтобы учесть ту часть энергии и других величин, которая связана с поверхностями раздела. Однако это будет основываться на предположении, обычном в теории капиллярности, что радиус кривизны поверхности велик по сравнению с радиусом заметного молекулярного взаимодействия, а также с толщиной слоя вещества вблизи поверхности, который не является (в заметной степени) гомогенным во всех отношениях ни с одной из масс, которые он разделяет. Формулы, модифицированные таким образом, справедливы с достаточной точностью для масс (расположенных внутри других масс отличной от них природы), размеры которых намного меньше, чем в том случае, когда можно было бы опустить члены, связанные с поверхностями. Тем не менее эти формулы, если их применять к массам, бесконечно малым во всех измерениях, безусловно, неправильны.

Соображения, подобные предыдущему, могут вызвать сомнения в справедливости даже неравенства (52) как необходимого и достаточного условия равновесия по отношению к образованию масс, которые даже приблизительно не гомогенны с массами, существовавшими ранее, причем условия равновесия между последними считаются выполненными. Сомнения не отпадут, пока мы не убедимся, что при выводе формулы (52) не были отброшены величины, характеризующие взаимодействие новых и первоначальных частей и способные повлиять на результат. Легко придать такой смысл выражениям $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1, Dm_2, $\ldots$, Dm_n, чтобы прояснить этот вопрос. Следует заметить, что величины, представленные этими выражениями, не были определены исчерпывающим образом. Прежде всего мы не имеем права предполагать существование какой бы то ни было поверхности разрыва, резко отделяющей новые части от первоначальных, так что положение, приписываемое

разделяющей поверхности, до некоторой степени произвольно. Даже если бы поверхность, разделяющая массы, была определена, энергия, которую следует приписать разделенным массам, осталась бы в какой-то мере произвольной, так как часть полной энергии зависит от взаимодействия обеих масс. Возможно, нам следовало бы рассмотреть тот же вопрос и в отношении энтропии, хотя энтропия системы никогда не связана с взаимным влиянием частей, находящихся на значительном удалении друг от друга. Итак, условие (52) будет справедливо, если величины $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1, Dm_2, . . ., Dm_n определены таким образом, что не будет нарушено ни одно из допущений, сделанных явно или неявно в отношении образования новых частей. Эти предположения состоят в следующем: на связь между вариациями энергии, энтропии, объема и т. д. любой из первоначальных частей не влияет соседство новых частей; энергия, энтропия, объем и т. д. системы в ее измененном состоянии в точности равны сумме энергий, энтропий, объемов и т. д. отдельных частей (первоначальных и новых), во всяком случае в той степени, в которой любая из этих величин определяется или изменяется возникновением новых частей. Предположим, что $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv, Dm_1, Dm_2, . . ., Dm_n определены таким образом, что эти условия не будут нарушаться. Это можно сделать разными способами. Мы можем предположить, что положение поверхностей, разделяющих новые и первоначальные части, фиксировано любым подходящим для нас способом. Это определит как область, так и вещество, соответствующие разделенным частям. Если же разделение энтропии не определяется таким путем, то можно принять, что оно определено любым подходящим для нас произвольным способом. Таким образом, можно принять, что полная энергия внутри и вблизи всякой новой части распределена так, что справедливость уравнения (12), примененного к первоначальным частям, не будет нарушаться при образовании новых частей. Или, может быть, проще предположить, что воображаемая поверхность, которая отделяет всякую новую часть от первоначальной, расположена так, чтобы в ней содержалось все вещество, которое претерпевает изменение вблизи новообразовавшейся части. При таком подходе часть или части, которые мы считаем первоначальными, могут оставаться гомогенными в строжайшем смысле, включая однородность *плотностей энергии и энтропии*, вплоть до самой ограничивающей поверхности. Гомогенность новых частей не имеет значения, так как никаких предположений по этому поводу не делалось. Могут возникнуть сомнения, имеем ли мы право рассматривать новые части, *ограниченные таким образом*, как бесконечно малые даже на самых ранних стадиях их развития. Но если они не бесконечно малы, то единственная возможность нарушения применимости наших формул заключается в том, что наложенные связи, или, другими словами, очевидные в данном случае требования, приводят к конечным изменениям энергии, энтропии, объема и т. д. первоначальных частей. Может показаться, что уравнение (12) неприменимо для этих конечных величин. Однако если природа и состояние массы не меняются, уравнение (12) остается справедливым и для конечных разностей. (Это сразу становится очевидным, если проинтегрировать уравнение (12) с учетом указанного ограничения.) Следовательно, уравнение остается справедливым для конечных разностей при условии, что природа и состояние массы меняются бесконечно мало. Дейст-

вительно, эти разности можно считать состоящими из двух частей, первая из которых соответствует постоянной природе и состоянию массы, а вторая бесконечно мала. Поэтому можно рассматривать новые части как ограниченные в указанном выше смысле, не опасаясь за применимость любого из полученных результатов.

Условие (52), понимаемое в любом указанном смысле (или в других, которые предложит сам читатель), имеет вполне определенный смысл и может считаться необходимым и достаточным условием равновесия при образовании новых частей, если выполняются условия равновесия по отношению к первоначальным частям (50), (51) и (43).

Что касается условия (53), то можно показать, что его вместе с (50), (51) и (43) всегда достаточно для равновесия. Чтобы доказать это, необходимо лишь продемонстрировать, что когда выполняются условия (50), (51) и (43), а (52) не выполняется, то условие (53) также не удовлетворяется.

Заметим сначала, что выражение вида

$$-\varepsilon + T\eta - Pv + M_1 m_1 + M_2 m_2 + \ldots + M_n m_n \qquad (54)$$

обозначает работу, получаемую в результате образования (при обратимом процессе) тела с энергией, энтропией, объемом и количествами различных входящих в него веществ ε, η, v, m_1, m_2, ..., m_n в среде с давлением P, температурой T и потенциалами M_1, M_2, ..., M_n. (Предполагается, что среда настолько велика, что ее свойства в любой из ее частей не меняются заметно в результате образования тела.) Действительно, ε — энергия образовавшегося тела, а остальные члены выражают (как можно убедиться, применяя к среде уравнение (12)) уменьшение энергии среды, если после образования тела суммарная энтропия среды и тела, их суммарный объем и суммарное количество каждого из веществ остались теми же, что и энтропия и т. д. среды до образования тела. Это соображение может убедить нас в том, что для любых конечных значений v, а также T, P, M_1, ..., выражение (54) не может быть бесконечным, если ε, η, m_1, ... соответствуют какому угодно реальному телу — неважно, гомогенному или нет (но с заданным объемом),— даже если T, P, M_1, ... не представляют собой значений температуры, давления и потенциалов для какого-либо действительного вещества. (Если же вещества S_1, S_2, ..., S_n представляют собой все действительные компоненты любой гомогенной части системы, равновесие которой рассматривается, то эта часть дает пример тела, имеющего температуру, давление и потенциалы предполагаемой среды.)

Интегрируя уравнение (12) при предположении, что природа и состояние рассматриваемой массы остаются неизменными, получаем уравнение

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \qquad (55)$$

которое справедливо для всякой гомогенной массы. Поэтому для любой из первоначальных частей имеем в силу (50) и (51)

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \ldots - M_n m_n = 0. \qquad (56)$$

Если условие (52) не удовлетворяется в отношении всех возможных новых частей, то пусть N будет новой частью, возникающей в первоначальной части

O, для которой это условие не выполнено. Очевидно, значение выражения

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \ldots - M_n m_n, \qquad (57)$$

написанного для массы, которая, как O, содержит некоторые очень малые массы, подобные N, является отрицательным и будет уменьшаться по мере того, как число масс, подобных N, будет возрастать. Это будет происходить до тех пор, пока во всей массе не останется ни одной части заметных размеров, в которой нет масс типа N, которые, как не следует забывать, не обладают заметными размерами. Однако величина (57) не может неограниченно убывать, так как значение (54) не может стать бесконечным. Нам нет необходимости углубляться в проблему, может ли наименьшее значение выражения (57) (для постоянных значений T, P, M_1, M_2, . . ., M_n) быть достигнуто в результате полного исключения массы, подобной O, и заполнения всей рассматриваемой области массами, подобными N, или, быть может, некоторая смесь привела бы к еще меньшему значению,— наверняка наименьшее возможное значение выражения (57) для единицы объема реализуется для массы, имеющей определенную гомогенность, причем это значение отрицательно. Если между двумя различными первоначальными массами O' и O'' находится новая часть N, для которой условие (52) не выполняется, то сделанный нами вывод не нуждается в существенном уточнении. Мы можем рассмотреть величину (57) для тела, состоящего из масс, подобных O' и O'' и разделенных слоем N. Эта величина способна уменьшаться при увеличении протяженности слоя, что можно сделать и в пределах данного объема, придав слою изогнутую форму. Как и прежде, очевидно, что наименьшее возможное значение (57) имеет место в случае гомогенной массы и что это значение является отрицательным. Такая масса будет не просто воображаемым образованием, а телом, которое может реально существовать, так как выражение (57) имеет для этой массы в рассматриваемом состоянии наименьшее возможное значение на единицу объема. Энергия этой массы, рассчитанная на единицу объема, принимает наименьшее значение из всех возможных для того же самого вещества и при тех же энтропии и объеме. Поэтому, помещенная в теплоизолирующий сосуд, она не будет в состоянии неустойчивого равновесия. Таким образом, если удовлетворяются (50), (51) и (43), а условие (52), примененное ко всем возможным новым частям, не удовлетворяется, то существует некоторое гомогенное тело, которое может быть образовано из веществ S_1, S_2, . . ., S_n и для которого не выполняется условие (53).

Поэтому, если первоначально существующие массы удовлетворяют условиям (50), (51) и (43), а условие (53) выполняется для любого гомогенного тела, которое может быть образовано из данного вещества, то имеет место равновесие.

С другой стороны, (53) не является необходимым условием равновесия. Действительно, мы легко можем себе представить, что условие (52) остается справедливым (для любых очень малых образований внутри данных масс или между ними), тогда как условие (53) не выполняется (для всех больших масс, образованных из данного вещества). Опыт показывает, что это бывает довольно часто: так, известными примерами являются пересыщенные растворы, перегретая вода и т. д. Такое равновесие будет, однако, *практически*

неустойчивым. Под этим понимается, что хотя бесконечно малого возмущения или изменения состояния может быть, строго говоря, недостаточно для нарушения равновесия, все же очень небольшого изменения в начальном состоянии, может быть, даже совершенно недоступного нашим средствам наблюдения, будет достаточно, чтобы нарушить равновесие. Для нарушения равновесия достаточно присутствия самого незначительного количества вещества, которое не удовлетворяет условию (53), если такое вещество образует переменный компонент первоначальных гомогенных масс. В других случаях, когда могут образовываться новые вещества, если разные типы веществ должны образовываться одновременно, то может оказаться необходимым присутствие с самого начала разных типов вещества, причем в непосредственной близости друг от друга.

Следует заметить, что из (56) и (53) можно сразу же получить (50) и (51), а именно, применяя (53) к телам, отличающимся бесконечно мало от разных гомогенных частей данной массы. Поэтому условие (56) (относящееся к разным гомогенным частям данной массы) и (53) (относящееся к любым телам, которые могут образовываться из данного вещества) вместе с (43) всегда достаточны для равновесия и всегда необходимы для равновесия, которое должно быть практически устойчивым. При желании мы можем освободиться от ограничений, налагаемых уравнениями (43). Действительно, сравнивая эти уравнения с (38), легко заметить, что при применении условий (56) и (53) к любому телу нигде существенно не используются наши представления о его составе. Следовательно, применяя эти условия, мы можем считать, что все тела состоят из *элементарных* компонентов данной массы. Тогда в (56) и (53) исчезают члены, которые относятся к другим компонентам, и нам нет необходимости принимать во внимание уравнения (43). Те из констант M_1, M_2, ..., M_n, которые относятся к конечным компонентам, могут рассматриваться, подобно T и P, как неизвестные величины, подчиненные только условиям (56) и (53).

Эти два условия, являющиеся достаточными для равновесия и необходимыми для практически устойчивого равновесия, могут быть объединены в одно, а именно (если мы выберем конечные компоненты данной массы в качестве тех составных частей, к которым относятся m_1, m_2, . . ., m_n): постоянным T, P, M_1, M_2, . . ., M_n в выражении (57) можно придать такие значения, что значение всего выражения для каждой из гомогенных частей рассматриваемой массы будет так же мало, как и для любого тела, образованного из тех же компонентов.

Влияние затвердевания любой части данной массы

Если какие-либо гомогенные массы, равновесие которых расссматривается, являются твердыми, то при применении критерия равновесия целесообразно считать отношение количеств их компонентов неизменным даже в случае *смесей переменного состава*, т. е. даже тогда, когда могут существовать тела, пропорции составных частей в которых отличаются бесконечно мало от соответствующих пропорций в рассматриваемых твердых телах. (Твердые тела, способные поглощать жидкости, представляют собой, разумеется, ис-

ключение, если рассматривать их жидкие компоненты.) Может случиться, что твердая масса будет увеличиваться в результате образования нового твердого вещества на поверхности его соприкосновения с жидкостью, которая не является гомогенной с ранее существовавшим твердым веществом, но такое образование целесообразно рассматривать как отдельную часть системы (а именно, как одну из частей, которые мы назвали *новыми*). Все же стоит заметить, что если гомогенное твердое тело, которое представляет собой смесь переменного состава, находится в контакте и в равновесии с жидкостью, причем действительные компоненты твердого тела (рассматриваемого как тело переменного состава) являются также действительными компонентами жидкости, и если условие (53) удовлетворяется по отношению ко всем телам, которые могут образовываться из действительных компонентов жидкости (это всегда имеет место, за исключением случая, когда жидкость практически неустойчива), то для твердого тела остаются справедливыми все условия, которые были бы необходимы для равновесия, если бы это была жидкость.

Последнее утверждение прямо следует из принципов, установленных на предыдущих страницах. Действительно, в этом случае значение выражения (57) будет равно нулю как для твердого тела, так и для жидкости, рассматриваемых относительно их конечных компонентов, и будет неотрицательным для любого тела, которое может образоваться из этих компонентов. Эти условия достаточны для равновесия независимо от того, является ли одна из масс твердой или нет. Тем не менее данный вопрос является, по-видимому, достаточно важным, чтобы обсудить его более детально.

Пусть $S_a, \ldots, S_g$ являются действительными компонентами твердого тела, а $S_h, \ldots, S_k$ — его возможными компонентами (которые являются действительными компонентами жидкости). Тогда, считая отношение компонентов твердого тела переменным, мы получим для этого тела с помощью уравнения (12)

$$d\varepsilon' = t'd\eta' - p'dv' + \mu_a'dm_a' + \ldots + \mu_g dm_g' + \mu_h' dm_h' + \ldots \\ \ldots + \mu_k' dm_k'. \qquad (58)$$

Этим уравнением полностью определяются потенциалы $\mu_a', \ldots, \mu_k'$. Но дифференциалы $dm_a', \ldots, dm_k'$, рассматриваемые как независимые, очевидно, выражают вариации, которые нельзя назвать *возможными* в том смысле, который требуется критерием равновесия. Однако мы могли бы ввести их в общее условие равновесия, если бы удалось выразить зависимость между ними подходящими дополнительными условиями. Но нашему прежнему методу более соответствует считать, что твердое тело имеет только один независимо меняющийся компонент S_x, природа которого представлена самим твердым телом. Тогда можно написать

$$\delta\varepsilon' = t'\delta\eta' - p'\delta v' + \mu'\delta m_x'. \qquad (59)$$

В отношении связи потенциала μ_x' с потенциалами, стоящими в уравнении (58), следует заметить, что поскольку в результате интегрирования (58) и (59) получается

$$\varepsilon' = t'\eta' - p'v' + \mu_a'm_a' + \ldots + \mu_g'm_g' \qquad (60)$$

и

$$\varepsilon' = t'\eta' - p'v' + \mu'_x m'_x, \tag{61}$$

то

$$\mu'_x m'_x = \mu'_a m'_a + \ldots + \mu'_g m'_g. \tag{62}$$

Если теперь жидкость, помимо $S_a, \ldots, S_g$ и $S_h, \ldots, S_k$, имеет еще действительные компоненты $S_l, \ldots, S_n$, то мы можем для нее написать

$$\delta\varepsilon'' = t''\delta\eta'' - p''\delta v'' + \mu''_a\delta m''_a + \ldots + \mu''_g\delta m''_g + \mu''_h\delta m''_h + \ldots$$
$$\ldots + \mu''_k\delta m''_k + \mu''_l\delta m''_l + \ldots + \mu''_n\delta m''_n, \tag{63}$$

а так как по предположению

$$m'_x\mathfrak{S}_x = m'_a\mathfrak{S}_a + \ldots + m'_g\mathfrak{S}_g, \tag{64}$$

то уравнения (43), (50) и (51) дают в этом случае после исключения постоянных T, P, . . .

$$t' = t'', \quad p' = p'' \tag{65}$$

и

$$m'_x\mu'_x = m'_a\mu'_a + \ldots + m'_g\mu'_g. \tag{66}$$

Можно считать, что уравнения (65) и (66) выражают условия равновесия между твердым телом и жидкостью. В силу (62) последнее условие может быть также записано в виде уравнения

$$m'_a\mu'_a + \ldots + m'_g\mu'_g = m'_a\mu''_a + \ldots + m'_g\mu''_g. \tag{67}$$

Но если условие (53) справедливо для всех тел, которые могут образовываться из $S_a, \ldots, S_g, S_h, \ldots, S_k, S_l, \ldots, S_n$, мы можем написать для всех таких тел

$$\varepsilon - t''\eta + p''v - \mu''_a m_a - \ldots - \mu''_g m_g - \mu''_h m_h - \ldots - \mu''_k m_k - \mu''_l m_l - \ldots$$
$$\ldots - \mu''_n m_n \geqslant 0. \tag{68}$$

(Применяя эту формулу к различным телам, следует заметить, что только значения букв, не помеченных штрихами, должны быть определены для разных тел, к которым применяется формула, тогда как значения букв со штрихами уже определены данной жидкостью.) Теперь с помощью (60), (65) и (67) можно заключить, что левая часть неравенства (68) равна нулю, если это условие применяется к твердому телу в заданном состоянии. Так как это условие должно оставаться справедливым и для тела, бесконечно мало отличающегося от твердого, имеем

$$d\varepsilon' - t''\,d\eta + p''\,dv' - \mu''_a dm'_a - \ldots - \mu''_g dm'_g - \mu'_h dm'_h - \ldots - \mu''_k dm'_k \geqslant 0 \tag{69}$$

или согласно уравнениям (58) и (65)

$$(\mu'_a - \mu''_a)\,dm'_a + \ldots + (\mu'_g - \mu''_g)\,dm'_g + (\mu'_h - \mu''_h)\,dm'_h + \ldots + (\mu'_k - \mu''_k)\,dm'_k \geqslant 0. \tag{70}$$

Так как все эти дифференциалы независимы, то

$$\mu'_a = \mu''_a, \quad \ldots, \quad \mu'_g = \mu''_g, \quad \mu'_h \geqslant \mu''_h, \quad \ldots, \quad \mu'_k \geqslant \mu''_k. \tag{71}$$

Очевидно, что (71) наряду с (65) представляют собой те условия, которые мы получили бы, если пренебречь тем фактом, что одна из масс является твердой.

Мы предположили, что твердое тело гомогенно. Однако очевидно, что в любом случае указанные выше условия должны быть справедливыми для всякой точки, где твердое тело соприкасается с жидкостью. Следовательно, температура, давление и потенциалы для всех действительных компонентов твердого тела должны иметь постоянное значение в твердом теле на поверхности, где оно соприкасается с жидкостью. Далее, эти величины определяются природой и состоянием твердого тела, и их число превышает число независимых вариаций, которые возможны для данной природы и состояния твердого тела. Следовательно, если мы отвергнем как невероятное предположение, что природа или состояние тела могут изменяться таким образом, что это не сказывается на значении любой из этих величин, то можно заключить, что твердое тело, природа или состояние которого изменяется (непрерывно) на поверхности, не может находиться в равновесии с устойчивой жидкостью, которая содержит в качестве независимо изменяющихся компонентов изменяющиеся компоненты твердого тела. (Однако в равновесии с этой же устойчивой жидкостью может находиться *конечное* число различных твердых тел, состоящих из переменных компонентов жидкости, причем природа и состояние этих тел полностью определяются жидкостью [13].)

Влияние дополнительных уравнений связи

Так как дополнительные условия, которые мы использовали, таковы, что всегда приложимы к веществу, заключенному в твердую непроницаемую и не проводящую тепло оболочку, то найденные выше частные условия равновесия всегда будут достаточными для равновесия. Однако число условий, необходимых для равновесия, будет уменьшаться с увеличением числа наложенных уравнений связи при прочих равных условиях. И все-таки изученная выше проблема равновесия в достаточной степени указывает на метод, которому нужно следовать во всех случаях, и на общий характер результатов.

Следует заметить, что расположение различных гомогенных частей данной массы, во всех других отношениях несущественное, может обусловить наличие некоторых дополнительных уравнений связи. Так, если разные части системы, в которых некое вещество является переменным компонентом, полностью отделены друг от друга частями, в которых это вещество не является компонентом, то количество этого вещества будет неизменным в каждой из частей системы, разделенной таким образом. Этот факт легко выразить при помощи уравнений связи. Другие дополнительные условия могут возникнуть из-за присущих данным массам пассивных сил (или сопротивлений изменениям). В задаче, которую сейчас предстоит рассмотреть, возникнут уравнения связи, обусловленные совершенно другой причиной.

[13] До сих пор твердое тело рассматривалось как подверженное действию лишь изотропных напряжений. Позже мы обсудим действие других напряжений.

Влияние диафрагмы (равновесие осмотических сил)

Если данная масса, заключенная, как и прежде, [в оболочку], разделена на две части, каждая из которых является гомогенной и жидкой, при помощи диафрагмы, которая способна выдерживать избыток давления с любой стороны и проницаема для некоторых компонентов и непроницаема для других, то имеют место уравнения связи

$$\delta\eta' + \delta\eta'' = 0, \tag{72}$$

$$\delta v' = 0, \quad \delta v'' = 0; \tag{73}$$

и, кроме того, для компонентов, которые не могут пройти через перегородку,

$$\delta m_a' = 0, \quad \delta m_a'' = 0, \quad \delta m_b' = 0, \quad \delta m_b'' = 0, \ldots, \tag{74}$$

а для тех, которые могут,

$$\delta m_k' + \delta m_k'' = 0, \quad \delta m_i' + \delta m_i'' = 0, \ldots \tag{75}$$

С учетом этих уравнений связи общее условие равновесия (см. (15)) дает следующие частные условия:

$$t' = t'', \tag{76}$$

и для компонентов, которые могут проходить через перегородку, если они — действительные компоненты обеих масс,

$$\mu_k' = \mu_k'', \quad \mu_i' = \mu_i'', \ldots, \tag{77}$$

но не

$$p' = p''$$

и не

$$\mu_a' = \mu_a'', \quad \mu_b' = \mu_b'', \ldots$$ [8].

Опять-таки, если перегородка проницаема для компонентов только в определенных пропорциях или в пропорциях, которые не полностью определены, но тем не менее подчинены некоторым условиям, то эти условия можно записать в виде уравнений связи, которые будут линейными соотношениями между $\delta m_1'$, $\delta m_2'$, ... Если такие соотношения известны, то получение частных условий равновесия не представляет труда. Отметим, однако, что если компоненты S_1, S_2, ... (которые на обеих сторонах являются действительными компонентами) могут одновременно проходить через диафрагму в отношениях a_1, a_2, ... (не испытывая никаких сопротивлений, кроме тех, которые стремятся к нулю вместе со скоростью потока), то в общем условии равновесия значения, пропорциональные a_1, a_2, ..., являются возможными для $\delta m_1'$, $\delta m_2'$, ... При этом $\delta m_1''$, $\delta m_2''$, ... имеют те же по абсолютной величине, но отрицательные значения, так что для одного частного условия равновесия имеем

$$a_1\mu_1' + a_2\mu_2' + \ldots = a_1\mu_1'' + a_2\mu_2'' + \ldots \tag{78}$$

Существует, очевидно, столько независимых уравнений этого типа, сколько имеется независимых комбинаций элементов, которые могут проходить через диафрагму [9].

Эти условия равновесия, конечно, никоим образом, не зависят от предположения, что объем каждой жидкой массы остается постоянным, если перегородка всякий раз считается неподвижной. На самом деле нетрудно получить те же условия равновесия, считая объемы переменными. В этом случае, поскольку равновесие должно поддерживаться силами, действующими на внешние поверхности жидкостей, то в общем условии равновесия должна появиться вариация энергии источников этих сил. Тогда

$$\delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' + P'\delta v' + P''\delta v \geqslant 0, \tag{79}$$

где P' и P'' обозначают внешние силы, действующие на единицу поверхности (ср. с (14)). Из этого условия можно очевидным образом вывести те же условия внутреннего равновесия, как и раньше, и, кроме того, условия внешнего равновесия

$$p' = P', \qquad p'' = P''. \tag{80}$$

В предыдущих абзацах предполагалось, что диафрагма идеально проницаема, а ее непроницаемость абсолютна, т. е. она не оказывает никакого сопротивления прохождению сквозь нее компонентов жидкостей в определенных пропорциях, за исключением сопротивления, стремящегося к нулю вместе со скоростью, причем в других пропорциях компоненты вообще не могут пройти сквозь нее. Насколько хорошо эти условия удовлетворяются в каждом конкретном случае, должно, конечно, определяться из экспериментов.

Если диафрагма проницаема для всех n компонентов без ограничений, то температура и потенциалы для всех компонентов должны быть одинаковыми по обе стороны от перегородки. Как легко убедиться, для массы, состоящей из n компонентов, существует только $n + 1$ независимых изменений природы и состояния. Следовательно, если жидкость по одну сторону от диафрагмы не претерпевает изменений, то и по другую сторону в ее природе и состоянии не может (вообще говоря) происходить никаких изменений. Все же давления по обе стороны не обязательно одинаковы. Действительно, хотя давление является функцией температуры и n потенциалов, оно может быть многозначной функцией (или любой из нескольких функций) этих переменных. Но, когда давления по обе стороны различны, жидкость, в которой давление меньше, является *практически неустойчивой* в том смысле, в котором этот термин употреблялся на с. 83—84. В самом деле,

$$\varepsilon'' - t''\eta'' + p''v'' - \mu_1''m_1'' - \mu_2''m_2'' - \ldots - \mu_n''m_n'' = 0, \tag{81}$$

как вытекает из уравнения (12), проинтегрированного в предположении, что природа и состояние массы остаются без изменений. Поэтому, если $p' < p''$ при $t' = t''$, $\mu_1' = \mu_1''$, . . ., то

$$\varepsilon'' - t'\eta'' + p'v'' - \mu_1'm_1'' - \mu_2'm_2'' - \ldots - \mu_n'm_n'' < 0. \tag{82}$$

Это соотношение указывает на неустойчивость жидкости, к которой относятся буквы с одним штрихом (см. с. 83—84).

Но каким бы ни было допущение о проницаемости диафрагмы, следующее соотношение остается верным во всех случаях, когда каждую из двух жид-

ких масс можно считать однородной по природе и состоянию. Будем использовать символ D с переменными, которые определяют природу, состояние и количество жидкостей, обозначая им приращения этих величин, происходящие за конечный или за бесконечно малый промежуток времени. Тогда, поскольку тепло, получаемое двумя массами, не может превысить $t'D\eta' + t''D\eta''$ и поскольку увеличение их энергии равно разности получаемого ими тепла и производимой ими работы, то

$$D\varepsilon' + D\varepsilon'' \leqslant t'D\eta' + t''D\eta'' - p'Dv' - p''Dv'', \tag{83}$$

т. е., как следует из (12),

$$\mu_1'Dm_1' + \mu_1''Dm_1'' + \mu_2'Dm_2' + \mu_2''Dm_2'' + \ldots \leqslant 0, \tag{84}$$

или

$$(\mu_1'' - \mu_1')Dm_1'' + (\mu_2'' - \mu_2')Dm_2'' + \ldots \leqslant 0. \tag{85}$$

Очевидно, что знак = справедлив в предельном случае, когда нет никакого движения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Решение рассматриваемых нами проблем равновесия было основано на уравнениях, которые выражают соотношения между энергией, энтропией, объемом и количествами различных компонентов гомогенных соединений веществ, находящихся в данной массе. Природа таких уравнений должна определяться опытным путем. Поскольку, однако, измерить можно лишь *разности* энергии и энтропии и на самом деле только они имеют физический смысл, то значения этих величин совершенно произвольны, так что мы можем независимо выбрать для каждого простого вещества такое состояние, в котором его энергия и энтропия равны нулю. Тем самым будут фиксированы значения энергии и энтропии любого составного тела в любом состоянии. Энергия тела будет равна сумме работы и тепла, затраченных для перевода его компонентов из состояний с нулевой энергией и энтропией в рассматриваемые состояние и соединение. Энтропия тела равна величине интеграла $\int \frac{dQ}{t}$ для любого *обратимого* процесса, в результате которого совершается изменение состояния (dQ обозначает элемент тепла, сообщаемого рассматриваемому веществу, а t — температуру вещества, получающего это тепло). При определении как энергии, так и энтропии считается, что по окончании процесса все вовлеченные в него тела, кроме тех, для которых определяются указанные величины, возвращаются в первоначальное состояние. Исключение составляют источники работы и израсходованного тепла, которые должны использоваться только как такие источники.

Однако мы знаем a priori, что если количество любой гомогенной массы, содержащей n независимо изменяющихся компонентов, меняется при неизменных природе и состоянии этой массы, то все величины ε, η, v, m_1, m_2, ..., m_n меняются в одинаковой пропорции. Поэтому нам достаточно знать из эксперимента соотношение между всеми этими величинами, кроме одной, при заданном постоянном значении этой одной величины. Или же можно

считать, что нужно узнать из опыта связь, существующую между $n+2$ отношениями $n+3$ величин ε, η, v, m_1, m_2, ..., m_n. Для определенности мы можем взять в качестве этих отношений ε/v, η/v, m_1/v, m_2/v, ..., т. е. плотности отдельных компонентов, а также отношения ε/v и η/v, которые можно назвать *плотностями энергии и энтропии*. Но когда имеется лишь один компонент, в качестве трех переменных удобнее выбрать ε/m, η/m, v/m. В любом случае имеется функция $n+1$ независимых переменных, вид которой следует найти из эксперимента.

Теперь пусть ε — известная функция η, v, m_1, m_2, ..., m_n, и согласно уравнению (12)

$$d\varepsilon = td\eta - \rho dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_n dm_n, \tag{86}$$

где t, p, μ_1, μ_2, ..., μ_n — функции тех же переменных, которые можно получить дифференцированием первоначальной функции и поэтому считать известными функциями. Это дает $n+3$ независимых известных соотношений между $2n+5$ переменными ε, η, v, m_1, m_2, ..., m_n, t, p, μ_1, μ_2 ..., μ_n. Этим исчерпываются все существующие соотношения, так как $n+2$ из этих переменных очевидно независимы. От этих соотношений зависит очень широкий класс свойств рассматриваемого соединения,— можно сказать, вообще все его тепловые, механические и химические свойства, если исследуются только *активные тенденции*, при которых не требуется учет формы масс. Единственное уравнение, из которого могут быть выведены все эти соотношения, мы назовем *фундаментальным уравнением* рассматриваемого вещества. Ниже мы рассмотрим более общую форму фундаментального уравнения для твердых тел, в которых не предполагается, что давление в любой точке одинаково для всех направлений. Но для масс, в которых действуют только изотропные напряжения, соотношение между ε, η, v, m_1, m_2, ..., m_n является фундаментальным уравнением. Существуют и другие уравнения, обладающие этим же свойством [14].

Пусть [10]

$$\psi = \varepsilon - t\eta, \tag{87}$$

тогда, дифференцируя и сравнивая с (86), получаем

$$d\psi = -\eta dt - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_n dm_n. \tag{88}$$

Если ψ является известной функцией t, v, m_1, m_2, ..., m_n, мы можем выразить η, p, μ_1, μ_2, ..., μ_n через эти переменные. Если подставить в исходное уравнение вместо ψ его значение, взятое из уравнения (87), мы снова получим $n+3$ независимых соотношений между теми же $2n+5$ переменными, что и раньше.

---

[14] Massieu M. (C. r., 1869, 69, p. 858, 1057) показал, как можно получить все свойства жидкости, «которые рассматриваются в термодинамике», из единственной функции, которую он называет характеристической функцией рассматриваемой жидкости. В цитированной работе он вводит две различные функции такого рода, а именно: функцию температуры и объема, которую он обозначает ψ, значение которой в наших обозначениях равно $(-\varepsilon + t\eta)/t$ или $-\psi/t$, а также функцию температуры и давления, которую он обозначает ψ' и которая в наших обозначениях имела бы вид $(-\varepsilon + t\eta - pv)/t$ или $-\zeta/t$. В обоих случаях он рассматривает постоянное количество жидкости (один килограмм), состав которої считается неизменным.

Пусть

$$\chi = \varepsilon + pv, \tag{89}$$

тогда из (86) следует

$$d\chi = t d\eta + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_n dm_n. \tag{90}$$

Если χ известно как функция η, p, m_1, m_2, . . ., m_n, то мы можем выразить t, v, μ_1, μ_2, . . ., μ_n через эти переменные. Исключая χ, можно снова получить $n + 3$ независимых соотношений между теми же $2n + 5$ переменными, что и в первом случае.

Пусть

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv, \tag{91}$$

тогда из (86) имеем

$$d\zeta = -\eta dt + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \ldots + \mu_n dm_n. \tag{92}$$

Если ζ известна как функция t, p, m_1, m_2, . . ., m_n, то мы можем выразить η, v, μ_1, μ_2, . . ., μ_n через те же переменные. Исключая ζ, можно снова получить $n + 3$ независимых соотношений между теми же $2n + 5$ переменными, что и прежде.

Если проинтегрировать (86), считая количество рассматриваемого составного вещества изменяющимся от нуля до некоторой конечной величины, а его природу и состояние неизменными, то получим

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \tag{93}$$

и согласно (87), (89), (91)

$$\psi = -pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \tag{94}$$

$$\chi = t\eta + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n, \tag{95}$$

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \ldots + \mu_n m_n. \tag{96}$$

Последние три уравнения можно также получить, интегрируя непосредственно (88), (90) и (92) [11].

Если продифференцировать (93) в наиболее общем виде и сравнить результат с (86), то получим

$$-v dp + \eta dt + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \ldots + m_n d\mu_n = 0 \tag{97}$$

или

$$dp = \frac{\eta}{v} dt + \frac{m_1}{v} d\mu_1 + \frac{m_2}{v} d\mu_2 + \ldots + \frac{m_n}{v} d\mu_n. \tag{98}$$

Следовательно, между $n + 2$ величинами t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n существует соотношение, которое, если оно известно, даст возможность выразить через них все соотношения между $n + 2$ величинами η, v, m_1, m_2, . . ., m_n. Вместе с (93) это даст $n + 3$ независимых соотношений между теми же $2n + 5$ переменными, что и раньше.

Поэтому любое уравнение, связывающее величины

$$\varepsilon,\ \eta,\ v,\ m_1,\ m_2,\ \ldots,\ m_n, \tag{99}$$

или

$$\psi, t, v, m_1, m_2, \ldots, m_n, \tag{100}$$

или

$$\chi, \eta, p, m_1, m_2, \ldots, m_n, \tag{101}$$

или

$$\zeta, t, p, m_1, m_2, \ldots, m_n, \tag{102}$$

или

$$t, p, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n, \tag{103}$$

является фундаментальным уравнением, и все они полностью эквивалентны друг другу [15]. Для любой гомогенной массы, состав, количество и термодинамическое состояние которой считаются (в общем случае) переменными, причем в состав массы входят n независимо изменяющихся компонентов, к которым относятся нижние индексы (случай $n = 1$ и неизменного состава тела не исключается), существуют соотношения между величинами, перечисленными в каждой из указанных выше групп. Если такое соотношение известно, то с помощью одних *общих* принципов и соотношений можно вывести из него все существующие для такой массы соотношения между величинами $\varepsilon, \psi, \chi, \zeta, \eta, v, m_1, m_2, \ldots, m_n, t, p, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$. Следует заметить, что помимо уравнений, определяющих ψ, χ и ζ, имеется лишь одно конечное уравнение (93), связывающее эти величины и независимое от вида основного уравнения.

Можно, конечно, добавить сюда другие наборы величин, обладающих тем же свойством. Наборы (100), (101), (102) приводятся из-за важных свойств величин ψ, χ, ζ, а также потому, что уравнения (88), (90), (92), подобно (86), дают удобные определения потенциалов:

$$\mu_1 = (\partial\varepsilon/\partial m_1)_{\eta, v, m} = (\partial\psi/\partial m_1)_{t, v, m} = (\partial\chi/\partial m_1)_{\eta, p, m} = (\partial\zeta/\partial m_1)_{t, p, m} = \ldots, \tag{104}$$

где буквы внизу обозначают величины, остающиеся постоянными при дифференцировании; m написано для краткости вместо всех букв $m_1, m_2, \ldots, m_n$, исключая ту, по которой производится дифференцирование. Следует заметить, что все величины в (103) не зависят от количества рассматриваемой массы и должны в общем случае иметь при равновесии одинаковые значения для всех соприкасающихся масс.

---

[15] Можно проиллюстрировать различие между уравнениями, которые являются *фундаментальными* и которые не являются таковыми в используемом здесь смысле этого слова, сравнив уравнения, связывающие величины

$$\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \ldots, m_n$$

и

$$\varepsilon, t, v, m_1, m_2, \ldots, m_n.$$

Так как согласно (86)

$$t = (\partial\varepsilon/\partial\eta)_{v, m},$$

то второе уравнение можно очевидным образом вывести из первого. Однако первое уравнение нельзя получить из второго, ибо уравнение, связывающее величины

$$\varepsilon, (\partial\varepsilon/\partial\eta)_{v, m}, v, m_1, m_2, \ldots, m_n,$$

эквивалентно уравнению, связывающему

$$(\partial\eta/\partial\varepsilon)_{v, m}, \varepsilon, v, m_1, m_2, \ldots, m_n,$$

которого недостаточно, чтобы выразить η через остальные переменные.

О величинах ψ, χ, ζ

Для любой гомогенной массы величина ψ определяется соотношением

$$\psi = \varepsilon - t\eta. \tag{105}$$

Мы можем распространить это определение на любую материальную систему, температура которой повсюду одна и та же.

Если сравнить два состояния системы с одинаковыми температурами, то

$$\psi' - \psi'' = \varepsilon' - \varepsilon'' - t(\eta' - \eta''). \tag{106}$$

Предположим, что система переходит из первого такого состояния во второе без изменений температуры посредством обратимого процесса, при котором совершается работа W и система получает тепло Q. Тогда

$$\varepsilon' - \varepsilon'' = W - Q \tag{107}$$

и

$$t(\eta'' - \eta') = Q. \tag{108}$$

Таким образом,

$$\psi' - \psi'' = W, \tag{109}$$

и для бесконечно малого обратимого изменения в состоянии системы при постоянной температуре можно написать

$$-d\psi = dW. \tag{110}$$

Поэтому $-\psi$ является силовой функцией системы при постоянной температуре, и точно так же $-\varepsilon$ есть силовая функция при постоянной энтропии. Другими словами, если рассматривать ψ как функцию температуры и переменных, характеризующих распределение вещества в пространстве, то для каждого частного значения температуры $-\psi$ будет частной силовой функцией, соответствующей системе, которая поддерживается при данной температуре.

Отсюда можно сделать вывод, что когда температура системы везде одна и та же, то дополнительные условия, необходимые и достаточные для равновесия, можно выразить неравенством [16]

$$(\delta\psi)_t \geqslant 0. \tag{111}$$

---

[16] Это общее условие равновесия можно использовать вместо (2) в таких задачах о равновесии, которые мы уже рассмотрели, и в тех, которые рассмотрим ниже. При этом очевидным преимуществом будет краткость формул, так как ограничение, выражаемое индексом t в (111), распространяется на каждую отдельно взятую часть системы. Таким образом, число независимых вариаций состояния этих частей становится на единицу меньше. Более громоздкий путь, принятый в этой статье, был выбран наряду с другими соображениями для того, чтобы вывести *все* частные условия равновесия из единого общего условия, а также чтобы величины, фигурирующие в общем условии равновесия, были определены наиболее простым способом и имели самый общий вид. Кроме того, в приведенных выше длинных формулах читатель в каждом случае легко увидит ту форму, которую они примут, если мы возьмем (111) в качестве общего условия равновесия, что, по сути дела, равносильно допущению, что тепловое условие равновесия выполнено и остается только найти прочие условия. Например, в задаче, рассмотренной на с. 68 и след., мы получили бы из (111) с помощью (88) условие, в точности совпадающее с (15), за исключением отсутствующих членов $t\delta\eta'$, $t\delta\eta''$, . . .

Предположим, что систему невозможно перевести обратимым образом из состояния, характеризуемого значением ψ', в состояние ψ'' без изменения температуры. Заметим, что для применимости формул (107) — (109) не является необходимым, чтобы температура системы оставалась постоянной во время обратимого процесса, к которому относятся W и Q. Необходимо только, чтобы единственный используемый источник тепла или холода имел ту же температуру, что и система в начальном или конечном состоянии. В процессе могут использоваться любые внешние тела и любым образом, не нарушающим условие обратимости при их возврате к первоначальному состоянию в конце процесса. Также и ограничения в отношении потребляемого тепла не следует распространять на такое тепло, которое можно возвратить источнику, из которого оно было взято.

Довольно интересно непосредственно показать эквивалентность условий (111) и (2) в применении к системе, температура которой в данном состоянии однородна.

Если в состоянии такой системы происходят какие-либо изменения, неудовлетворяющие условию (2), то для них

$$\delta\varepsilon < 0 \quad \text{и} \quad \delta\eta = 0.$$

Если температура системы в ее новом состоянии не является одной и той же во всех точках системы, то мы можем, очевидно, увеличить ее энтропию, не изменяя энергии, допустив переход тепла от более теплых частей к более холодным. Состояние с наибольшей энтропией для энергии $\varepsilon + \delta\varepsilon$ будет обязательно состоянием с однородной температурой. Для такого состояния (рассматриваемого как вариация начального состояния)

$$\delta\varepsilon < 0 \quad \text{и} \quad \delta\eta > 0.$$

Следовательно, поскольку мы можем, охлаждая систему, уменьшить как энергию, так и энтропию, то должно существовать состояние с однородной температурой, для которого (рассматриваемого как вариация начального состояния)

$$\delta\varepsilon < 0 \quad \text{и} \quad \delta\eta = 0.$$

Отсюда можно заключить, что для систем с первоначально однородной температурой условие (2) не изменится, если ограничиться только вариациями, не нарушающими однородность температуры.

Тогда, ограничиваясь рассмотрением состояний с однородной температурой, мы получим, дифференцируя (105),

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta = \delta\psi + \eta\delta t. \tag{112}$$

Существуют, очевидно, такие изменения в системе (производимые нагревом или охлаждением), для которых

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta = 0 \quad \text{и поэтому} \quad \delta\psi + \eta\delta t = 0, \tag{113}$$

причем ни $\delta\eta$, ни δt не равны нулю. Этих соображений достаточно, чтобы показать, что условие (2) эквивалентно следующему:

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta \geqslant 0, \tag{114}$$

а условие (111) эквивалентно условию

$$\delta\psi + \eta\delta t \geqslant 0, \tag{115}$$

причем в силу (112) два последних условия эквивалентны.

В случаях, подобных рассмотренным на с. 67—87, когда форма и расположение масс, из которых состоит система, не существенны, для равновесия всегда необходима однородность температуры и давления. Остальные условия, если они выполнены, можно удобно выразить с помощью функции ζ, которая была определена для гомогенной массы на с. 92 и которую мы теперь определим для любой массы с постоянными повсюду температурой и давлением с помощью того же уравнения

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv. \tag{116}$$

Для такой массы условие равновесия (внутреннего) имеет вид

$$(\delta\zeta)_{t,p} \geqslant 0. \tag{117}$$

Тот факт, что это условие эквивалентно (2), легко следует из рассуждений, подобных тем, которые применялись к (111).

Следовательно, для равновесия двух соприкасающихся масс, одинаковых по составу, необходимо, чтобы значения ζ, определенные для равных количеств обеих масс, были равны. Или же, если одна из трех соприкасающихся масс может образовываться из двух других, для равновесия необходимо, чтобы значение ζ для любого количества первой массы было равно сумме значений ζ для таких количеств второй и третьей масс, которые вместе составляют взятое количество первой. Так, для равновесия раствора, содержащего a частей воды и b частей соли и находящегося в контакте с водяным паром и кристаллами соли, необходимо, чтобы значение ζ для количества $a + b$ раствора было равно сумме значений ζ для количеств a пара и b соли. Подобные утверждения справедливы и в более сложных случаях. Читатель легко выведет эти условия из частных условий равновесия, приведенных на с. 79.

Подобным образом мы можем распространить определение величины χ на любую массу или соединение масс, давление в которых повсюду одинаково. Обозначая энергию через ε, а полный объем через v, имеем, как и прежде:

$$\chi = \varepsilon + pv. \tag{118}$$

Если обозначить через Q тепло, полученное составной массой от внешних источников в любом процессе, при котором давление не меняется, и отмечать начальное и конечное состояние системы штрихами, то получим

$$\chi'' - \chi' = \varepsilon'' - \varepsilon' + p(v'' - v') = Q. \tag{119}$$

Поэтому функцию χ можно назвать *тепловой функцией при постоянном давлении* (точно так же, как энергию можно назвать тепловой функцией при постоянном объеме). Убыль этой функции во всех случаях, когда давление не меняется, представляет собой тепло, отдаваемое системой. Во всех тех химических процессах, при которых тепло не может выделяться, значение χ остается неизменным.

ПОТЕНЦИАЛЫ

При определении потенциалов μ_1, μ_2, ... считалось, что энергия гомогенной массы является функцией ее энтропии, объема и количеств различных веществ, входящих в ее состав. При этом потенциал одного из этих веществ определялся как частная производная энергии по переменной, выражающей количество этого вещества. Способ, которым, по нашим представлениям, данная масса может быть образована из различных веществ, является в некоторой степени произвольным, так что энергию можно считать функцией разных наборов переменных, выражающих количества различных составных веществ. Поэтому может показаться, что данное выше определение не устанавливает значения потенциала какого-либо вещества в данной массе до тех пор, пока не указан способ, которым, как мы полагаем, составлена масса. Например, если имеется раствор, полученный растворением в воде некоторой соли, содержащей кристаллизационную воду, то можно считать, что жидкость составлена из m_S весовых единиц гидрата и m_W весовых единиц воды или из m_s безводной соли и m_w воды. Следует заметить, что значения m_S и m_s не совпадают, значения m_w и m_W также различны. Поэтому может показаться, что потенциал воды в данной жидкости, рассматриваемой как соединение воды и гидрата

$$(\partial \varepsilon/\partial m_W)_{\eta,\, v,\, m_S},$$

отличается от потенциала воды в той же самой жидкости, рассматриваемой как соединение безводной соли и воды

$$(\partial \varepsilon/\partial m_w)_{\eta,\, v,\, m_s}.$$

Однако значения этих двух выражений одинаковы, так как, хотя m_W не равно m_w, мы, конечно, можем положить dm_W равным dm_w. Тогда числители обеих дробей тоже будут равны, так как каждый из них обозначает увеличение энергии жидкости при неизменных энтропии и объеме, когда в жидкость добавляется dm_w или dm_W воды. Точно такие же соображения применимы ко всем остальным случаям.

Действительно, мы можем дать определение потенциала, которое не зависит от выбора частной совокупности веществ как компонентов рассматриваемой гомогенной массы.

Определение. Если предположить, что к какой-нибудь гомогенной массе добавляется бесконечно малое количество любого вещества и в результате масса остается гомогенной, а ее энтропия и объем не меняются, то увеличение энергии массы, деленное на количество добавленного вещества, называется *потенциалом* этого вещества в рассматриваемой массе. (В рамках этого определения веществом может считаться любой химический элемент или комбинация элементов в данных пропорциях независимо от того, способно это вещество существовать само по себе как гомогенное тело или нет.)

В данном выше определении, очевидно, можно заменить энтропию, объем и энергию соответственно на температуру, объем и функцию ψ, либо на энтропию, давление и функцию χ, либо на температуру, давление и функцию ζ (ср. уравнение (104)).

Поэтому для одной и той же гомогенной массы мы можем различать потенциалы для произвольного числа веществ, каждый из которых имеет вполне определенное значение.

Между потенциалами различных веществ одной и той же гомогенной массы имеются те же соотношения, что и между единицами [массы] этих веществ. Т. е. пусть вещества S_a, S_b, . . ., S_k, S_l, . . . являются компонентами произвольной заданной гомогенной массы и таковы, что

$$\alpha\mathfrak{S}_a + \beta\mathfrak{S}_b + \ldots = \varkappa\mathfrak{S}_k + \lambda\mathfrak{S}_l + \ldots, \tag{120}$$

где $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, . . ., $\mathfrak{S}_k$, $\mathfrak{S}_l$, . . . обозначают единичные количества нескольких веществ, а α, β, . . ., $\varkappa$, λ, . . . обозначают числа. Тогда, если μ_a, μ_b, ..., μ_k, μ_l, . . . обозначают потенциалы этих веществ в гомогенной массе, то

$$\alpha\mu_a + \beta\mu_b + \ldots = \varkappa\mu_k + \lambda\mu_l + \ldots \tag{121}$$

Чтобы это показать, предположим, что рассматриваемая масса очень велика. Тогда левая часть в (121) обозначает увеличение энергии массы, вызванное добавлением вещества, которое представлено левой частью (120), а правая часть (121) обозначает возрастание энергии той же самой массы, вызванное добавлением вещества, которое представлено правой частью (120), причем энтропия и объем массы остаются в каждом случае неизменными. Следовательно, так как обе части (120) представляют одно и то же вещество по типу и по количеству, то обе части (121) должны быть равны.

Однако следует иметь в виду, что уравнение (120) должно обозначать эквивалентность веществ, содержащихся в *рассматриваемой массе*, а не только их химическую тождественность. Другими словами, предполагается, что в рассматриваемой массе нет таких пассивных сопротивлений переходам, которые препятствовали бы переходу веществ, представленных левой частью (120), в вещества, представленные правой частью. Например, взяв смесь водяного пара и свободных водорода и кислорода (при обычной температуре), мы не можем написать

$$9\mathfrak{S}_{Aq} = 1\mathfrak{S}_{\mathrm{H}} + 8\mathfrak{S}_{\mathrm{O}},$$

так как воду следует рассматривать как независимое вещество и никакого необходимого соотношения между потенциалом воды и потенциалами водорода и кислорода не существует.

Читатель может убедиться, что соотношения, выражаемые уравнениями (43) и (51) (которые, по существу, являются соотношениями между потенциалами действительных компонентов в разных частях массы при равновесии), представляют собой такие соотношения, которые согласно (121) с необходимостью существуют между теми же самыми потенциалами в любой гомогенной массе, содержащей все вещества, к которым относятся потенциалы, в качестве переменных компонентов.

В случае тела с неизменным составом потенциал единственного компонента равен значению ζ для единичного количества вещества тела, что следует из уравнения

$$\zeta = \mu m, \tag{122}$$

к которому в данном случае сводится (96). Поэтому при $n = 1$ фундаментальное уравнение между величинами в наборе (102) (см. с. 93) и фундаментальное уравнение, связывающее величины (103), могут быть получены одно из другого путем простой подстановки. Однако, за этим единственным исключением, уравнение, связывающее величины из какого-либо одного набора (99)—(103), нельзя вывести, не прибегая к дифференцированию, из уравнения для величин другого такого набора.

Также и в случае тела переменного состава, если количества всех компонентов, кроме одного, обращаются в нуль, потенциал этого одного компонента будет равен значению ζ для единичного количества вещества тела. Мы можем осуществить это для любого данного состава тела, выбирая в качестве одного из компонентов вещество, из которого, собственно, и состоит тело, так что значение ζ для единичного количества вещества тела можно всегда считать потенциалом. Таким образом, соотношения на с. 96, связывающие значения ζ для соприкасающихся масс, можно считать соотношениями между потенциалами.

Иногда удобно использовать определения потенциала, которые формируются следующим образом.

Потенциал любого вещества в любой гомогенной массе равен количеству механической работы, необходимой для того, чтобы посредством обратимого процесса присоединить единичное количество вещества, находящегося в состоянии с нулевыми значениями энергии и энтропии, к этой гомогенной массе, которая по окончании процесса должна иметь свой начальный объем и предполагается настолько большой, что заметно не изменяется ни в одной из частей. Все другие тела, вовлеченные в процесс, должны по его окончании вернуться к своему начальному состоянию, за исключением тел, используемых для совершения работы, но они должны использоваться только как источники работы. Действительно, при обратимом процессе, когда энтропии других тел не меняются, суммарная энтропия данного вещества и массы также остается неизменной. Но начальная энтропия вещества равна нулю, поэтому энтропия массы не меняется в результате прибавления этого вещества. Точно так же затраченная работа равна увеличению суммарной энергии массы и вещества и поэтому с учетом того, что начальная энергия вещества равна нулю, равна приросту энергии массы вследствие добавления этого вещества. Поэтому затраченная работа согласно определению, данному на с. 97, равна рассматриваемому потенциалу.

Потенциал любого вещества в любой гомогенной массе равен работе, необходимой для того, чтобы посредством обратимого процесса соединить с этой массой единичное количество вещества, находящегося в состоянии $\psi = 0$ и при температуре, равной температуре данной массы. В конце процесса масса должна иметь те же объем и температуру, что и в начале, и предполагается настолько большой, что никакая ее часть заметно не меняется. Допустимы источники тепла или холода, обладающие температурой данной массы. За этим исключением, все другие тела должны использоваться при тех же условиях, что и выше. Это можно показать, применяя уравнение (109) к массе и веществу, взятым вместе.

Последняя формулировка дает возможность очень просто видеть, как

сказываются на значении потенциала произвольные константы, фигурирующие в определении энергии и энтропии каждого простого вещества. Действительно, можно представить себе, что вещество переходит из состояния, в котором $\psi = 0$, а температура равна температуре данной массы, вначале в любое указанное состояние с той же температурой, а затем присоединяется к данной массе. В первой части процесса затраченная работа выражается, очевидно, значением ψ для единичного количества вещества в указанном состоянии. Обозначим это значение ψ', и пусть μ обозначает рассматриваемый потенциал, а W — работу, израсходованную для присоединения единичного количества вещества, находящегося в указанном состоянии, к данной массе, как было сказано раньше. Тогда

$$\mu = \psi' + W. \tag{123}$$

Теперь, поскольку состояние вещества, для которого $\varepsilon = 0$ и $\eta = 0$, произвольно, мы можем одновременно увеличить энергию единичного количества вещества во всех возможных состояниях на любую константу C, а энтропию вещества во всех возможных состояниях — на любую константу K. Значение ψ или $\varepsilon - t\eta$ для любого состояния увеличится при этом на $C - tK$, где t обозначает температуру состояния. Применяя это к ψ' в (123) и замечая, что последний член в этом уравнении не зависит от значений констант, мы видим, что потенциал возрастет на ту же самую величину $C - tK$, где t — температура массы, потенциал которой следует определить.

О СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗАХ ВЕЩЕСТВА

При рассмотрении различных гомогенных тел, которые могут образоваться из произвольного набора компонентов, удобно использовать термин, относящийся только к составу и термодинамическому состоянию такого тела, безотносительно к его величине или форме. Такие тела, которые различаются по своему составу или состоянию, мы можем назвать различными *фазами* рассматриваемого вещества. При этом все тела, отличающиеся друг от друга только количеством вещества или формой, считаются различными образцами одной и той же фазы. Будем называть *сосуществующими* такие фазы, которые могут существовать совместно друг с другом и находиться в равновесии, никак не зависящем от пассивных сопротивлений переходам, причем поверхности раздела являются плоскими [[12]].

Если гомогенное тело состоит из n независимо изменяющихся компонентов, то очевидно, что фаза такого тела может претерпевать $n + 1$ независимых изменений. В системе из r сосуществующих фаз, каждая из которых состоит из тех же n независимо изменяющихся компонентов, могут произойти $n + 2 - r$ изменений фазы. В самом деле, температура, давление и потенциалы действительных компонентов имеют одно и то же значение в разных фазах, и на изменения этих величин наложено, согласно (97), столько же условий, сколько имеется разных фаз. Поэтому число независимых изменений значений этих величин, т. е. число независимых изменений фаз в системе равно $n + 2 - r$ [[13]].

В другом случае, когда r рассматриваемых тел образованы не из одних и тех же независимо изменяющихся компонентов, число независимых изменений фаз, которые могут возникать в системе, по-прежнему будет $n+2-r$, где n — количество независимо меняющихся компонентов для r тел, взятых как целое. В данном случае необходимо рассматривать потенциалы, связанные более чем с n компонентами. Пусть число этих потенциалов равно $n+$ $+h$. Как и раньше, согласно (97) в нашем распоряжении находятся r соотношений между вариациями температуры, давления и этих $n+h$ потенциалов и, кроме того, имеются согласно (43) и (51) h соотношений между потенциалами. Эти соотношения имеют тот же вид, что и уравнение, связывающее единичные количества различных составных веществ.

Следовательно, если $r=n+2$, невозможно никакое изменение фаз (продолжающих сосуществовать). Представляется невероятным, что r в каком-нибудь случае может превысить $n+2$. Примером, соответствующим $n=1$ и $r=3$, являются сосуществующие твердая, жидкая и газообразная формы любого вещества неизменного состава. Вполне вероятно, что для серы и некоторых других простых веществ существует более одной триады сосуществующих фаз, однако совершенно невероятно, что имеются четыре сосуществующие фазы какого-либо простого вещества. Примером с $n=2$ и $r=4$ служит раствор соли в воде, который находится в контакте с водяным паром и кристаллами соли двух различных видов.

Случай $n+1$ сосуществующих фаз

Найдем теперь дифференциальное уравнение, связывающее изменения температуры и давления в системе из $n+1$ сосуществующих фаз (n обозначает, как и прежде, число независимо изменяющихся компонентов во всей системе).

В этом случае у нас есть $n+1$ уравнений общей формы (97) (по одному для каждой из сосуществующих фаз), в которых мы будем различать с помощью штрихов величины η, v, m_1, $m_2, \ldots$, относящиеся к разным фазам. Величины t и p всюду имеют одинаковые значения; то же самое верно для μ_1, $\mu_2, \ldots$, встречающихся в разных уравнениях. Если полное число этих потенциалов равно $n+h$, то между ними существует h независимых соотношений, которые соответствуют h независимым соотношениям между единичными количествами различных компонентов, к которым относятся потенциалы. С помощью этих соотношений мы можем исключить вариации h потенциалов из уравнений вида (97), в которых они встречаются.

Пусть одним из таких уравнений будет

$$v'dp = \eta' dt + m'_a d\mu_a + m'_b d\mu_b + \ldots \tag{124}$$

После указанного преобразования уравнение примет вид

$$v'dp = \eta' dt + A'_1 d\mu_1 + A'_2 d\mu_2 + \ldots + A'_n d\mu_n. \tag{125}$$

Необходимо заметить, что μ_a, например, обозначает в (124) потенциал вещества S_a, входящего в состав рассматриваемой массы. Это вещество может как быть, так и не быть идентичным какому-либо из веществ S_1, $S_2, \ldots$, к ко-

торым относятся потенциалы в уравнении (125). Поскольку уравнения, которые связывают потенциалы и служат для исключения h вариаций, подобны соотношениям между единичными количествами соответствующих веществ (ср. уравнения (38), (43) и (51)), то, обозначая эти единичные количества $\mathfrak{S}_a$, $\mathfrak{S}_b$, . . ., $\mathfrak{S}_1$, $\mathfrak{S}_2$,. . ., мы должны получить

$$m'_a\mathfrak{S}_a + m'_b\mathfrak{S}_b + \ldots = A'_1\mathfrak{S}_1 + A'_2\mathfrak{S}_2 + \ldots + A'_n\mathfrak{S}_n. \qquad (126)$$

Однако левая часть этого уравнения обозначает состав и количество вещества тела, к которому относятся уравнения (124) и (125). Так как то же самое справедливо в отношении правой части, можно рассматривать это тело как состоящее из количества A'_1 вещества S_1, A'_2 вещества S_2 и т. д. Поэтому согласно нашим обычным обозначениям будем писать m'_1, m'_2,. . . вместо A'_1, A'_2,. . . После этого (125) будет иметь вид

$$v'dp = \eta'dt + m'_1 d\mu_1 + m'_2 d\mu_2 + \ldots + m'_n d\mu_n. \qquad (127)$$

Но следует иметь в виду, что компоненты, к которым в этом уравнении относятся m'_1, m'_2,. . ., не обязательно изменяются независимо друг от друга, в противоположность компонентам, к которым относятся подобные выражения в уравнениях (97) и (124). Оставшиеся $n + 1$ уравнения можно привести к такому же виду:

$$v''dp = \eta''dt + m''_1 d\mu_1 + m''_2 d\mu_2 + \ldots + m''_n d\mu_n, \qquad (128)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Исключая $d\mu_1$, $d\mu_2$,. . ., $d\mu_n$ из всех этих уравнений, получим

$$\begin{vmatrix} v' & m'_1 & m'_2 & \ldots & m'_n \\ v'' & m''_1 & m''_2 & \ldots & m''_n \\ v''' & m'''_1 & m'''_2 & \ldots & m'''_n \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta' & m'_1 & m'_2 & \ldots & m'_n \\ \eta'' & m''_1 & m''_2 & \ldots & m''_n \\ \eta''' & m'''_1 & m'''_2 & \ldots & m'''_n \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} dt. \qquad (129)$$

В этом уравнении можно положить v', v'',. . . равными единице. Тогда m'_1 m'_2, m''_1,. . . будут обозначать плотности отдельных компонентов в разных фазах, а η', η'',. . . — плотности энтропии.

При $n = 1$ имеем

$$(m''v' - m'v'')dp = (m''\eta' - m'\eta'')\,dt, \qquad (130)$$

или, положив $m' = 1$ и $m'' = 1$, получаем обычную формулу [17]

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''} = \frac{Q}{t\,(v'' - v')}, \qquad (131)$$

где Q обозначает количество тепла, поглощаемого единичной массой вещества при переходе из одного состояния в другое без изменения температуры и давления.

[17] Это соотношение называется уравнением Клаузиуса — Клапейрона.— *Примеч. ред.*

Случай, когда число сосуществующих фаз меньше $n+1$

Если $n > 1$ и количества всех компонентов $S_1, S_2, \ldots, S_n$ в двух сосуществующих фазах пропорциональны, то для исключения вариаций всех потенциалов будет достаточно двух уравнений типа (127) и (128), которые относятся к этим фазам. Действительно, условие сосуществования этих двух фаз вместе с условием равенства $n-1$ отношений, составленных из $m'_1, m'_2, \ldots m'_n$ и $n-1$ отношений, составленных из $m''_1, m''_2, \ldots, m''_n$, достаточны для определения p как функции t, если фундаментальное уравнение для каждой фазы известно. В этом случае дифференциальное уравнение можно записать в виде (130), где m' и m'' обозначают либо количества любого из компонентов, либо полные количества вещества в телах, к которым эти буквы относятся. Уравнение (131) также остается справедливым в этом случае, если полное количество вещества в каждом из тел равно единице. Однако этот случай отличается от предыдущего тем, что вещество, которое поглощает тепло Q при переходе из одного состояния в другое и к которому относятся другие буквы в формуле (131), хотя и присутствует в том же количестве, но по составу, вообще говоря, может быть разным при различных температурах и давлениях. Все же часто встречается случай, когда состав одной из фаз строго постоянен, особенно тогда, когда эта фаза представляет собой кристаллическое тело. В этом случае вещество, к которому относится соотношение (131), не будет изменяться при изменении температуры и давления.

При $n = 2$ и при постоянной температуре две сосуществующие фазы способны только к единственному изменению фазы. Но так как равенство (130) верно и для того случая, когда $m'_1/m'_2 = m''_1/m''_2$, то отсюда следует, что при постоянной температуре давление в общем случае имеет максимум или минимум, когда обе фазы идентичны по составу. Точно так же температура двух сосуществующих фаз имеет при постоянном давлении максимум или минимум, если состав обеих фаз один и тот же. Следовательно, последовательность совместных значений t и p, для которых состав двух сосуществующих фаз один и тот же, отделяет совместные значения t и p, для которых невозможны никакие сосуществующие фазы, от тех, при которых имеются две пары сосуществующих фаз. Это утверждение можно применить к жидкости, содержащей два независимо изменяющихся компонента и находящейся в контакте со своим паром или с любым твердым телом, которое может образоваться в ней.

Если $n = 3$, то для трех сосуществующих фаз мы получаем три уравнения вида (127), из которых можно вывести следующее равенство:

$$\begin{vmatrix} v' m'_1 m'_2 \\ v'' m''_1 m''_2 \\ v''' m'''_1 m'''_2 \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta' \; m'_1 m'_2 \\ \eta'' \; m''_1 m''_2 \\ \eta''' \; m'''_1 m'''_2 \end{vmatrix} dt + \begin{vmatrix} m'_1 \; m'_2 m'_3 \\ m''_1 \; m''_2 m''_3 \\ m'''_1 m'''_2 m'''_3 \end{vmatrix} d\mu_3. \tag{132}$$

Если состав одной из трех фаз таков, что его можно получить, комбинируя составы двух остальных фаз, то последний из этих определителей равен нулю. Следовательно, давление трех сосуществующих фаз будет, вообще говоря, иметь максимальное или минимальное для данной температуры значение,

а температура будет максимальна или минимальна при данном давлении, если выполняется указанное выше условие в отношении состава сосуществующих фаз [18]. Последовательность совместных значений t и p, для которых выполняется это условие, отделяет те совместные значения t и p, для которых невозможно сосуществование трех фаз, от тех, для которых имеются две триады сосуществующих фаз. Эти утверждения можно распространить на случаи $n > 3$ и проиллюстрировать температурами и давлениями, которые соответствуют кипению насыщенных растворов $n - 2$ различных твердых тел в растворителях, содержащих два независимо изменяющихся компонента.

ВНУТРЕННЯЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГОМОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ, СЛЕДУЮЩАЯ ИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ [11]

Рассмотрим теперь устойчивость жидкости, заключенной в твердую, не проводящую тепло и непроницаемую для всех компонентов жидкости оболочку. Жидкость предполагается первоначально гомогенной в том смысле, в котором мы использовали это слово раньше, т. е. одинаковой во всех отношениях во всем объеме. Пусть $S_1, S_2, \ldots, S_n$ будут *элементарными* компонентами жидкости. Тогда можно считать, что каждое тело, способное образоваться в жидкости, состоит из $S_1, S_2, \ldots, S_n$ и составляется единственным способом. Пусть $m_1, m_2, \ldots, m_n$ обозначают количества этих веществ в любом таком теле, и пусть ε, η, v обозначают энергию, энтропию и объем тела. Фундаментальное уравнение для соединений из $S_1, S_2, \ldots, S_n$, если это уравнение известно, даст нам все возможные наборы совместных значений этих переменных для гомогенных тел.

Пусть постоянным $T, P, M_1, M_2, \ldots, M_n$ можно придать такие значения, что выражение

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1m_1 - M_2m_2 - \ldots - M_nm_n \qquad (133)$$

равно нулю для данной жидкости и положительно для всякой другой фазы с теми же компонентами, т. е. для всякого гомогенного тела [19], не тождественного данной жидкости по природе и состоянию (но состоящего целиком из $S_1, S_2, \ldots, S_n$). Тогда состояние данной жидкости устойчиво.

Действительно, в любом состоянии данной массы, гомогенной или нет, жидкой или твердой, если значение выражения (133) не отрицательно для любой гомогенной части массы, его значение для всей массы также не может быть отрицательным. Если же выражение (133) не может равняться нулю для любой гомогенной части, которая не находится в той же фазе, что и масса в данном состоянии, то значение этого выражения не может равняться нулю для всей массы, за исключением того случая, когда вся масса находится в данном состоянии. Поэтому в предполагаемом случае значение выражения

---

[18] Это соотношение есть частный случай обобщенного закона Гиббса — Коновалова (см *Мюнстер А*. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971, § 32).— *Примеч. ред.*

[19] Вакуум при этом рассматривается как предельный случай чрезвычайно разреженного тела. Таким образом, мы можем избежать необходимости специально упоминать вакуум в подобных рассуждениях.

(133) положительно для любого состояния массы, отличного от данного. (Используя рассуждения, подобные приведенным на с. 82—83, легко заключить, что правильность этого вывода не нарушается тем фактом, что составную массу не вполне законно считать составленной из гомогенных частей, обладающих теми же свойствами в отношении энергии, энтропии и т. д., как если бы они были частями больших гомогенных масс.) Если значение выражения (133) для рассматриваемой массы меньше тогда, когда она в данном состоянии, чем когда она в любом другом, то энергия массы в ее данном состоянии должна быть меньше, чем в любом другом состоянии с теми же значениями энтропии и объема. Поэтому данное состояние является устойчивым (см. с. 62).

Далее, если постоянным величинам в (133) можно приписать такие значения, что все выражение обратится в нуль для данной жидкой массы и не будет отрицательным для любой фазы, образованной из тех же компонентов, то такое состояние, очевидно, не является неустойчивым (см. с. 63). Оно будет устойчивым, если только данное вещество в данном объеме и с данной энтропией не может состоять из гомогенных частей, для каждой из которых значение выражения (133) равно нулю, но не все из которых находятся в той же фазе, что и масса в ее данном состоянии (масса, состоящая из таких частей, была бы в равновесии, как мы уже видели на с. 83—84). В этом случае, если пренебречь величинами, связанными с поверхностями, разделяющими гомогенные части, то мы должны рассматривать данное состояние как состояние безразличного равновесия. Однако по отношению к этим гомогенным частям, которые, очевидно, можно считать разными фазами, должны соблюдаться следующие условия (посредством штрихов различаются буквы, относящиеся к разным частям; буквы без штрихов относятся к массе в целом):

$$\begin{aligned} \eta' + \eta'' + \ldots &= \eta, \\ v' + v'' + \ldots &= v, \\ m_1' + m_1'' + \ldots &= m_1, \\ m_2' + m_2'' + \ldots &= m_2, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned} \tag{134}$$

Значения η, v, m_1, m_2, ... определяются всей жидкой массой в данном ее состоянии, а значения η'/v', η''/v'', ..., m_1'/v', m_1''/v'', ..., m_2'/v', m_2''/v'', ... определяются фазами различных частей. Но фазы этих частей, очевидно, определяются данной фазой жидкости. Фактически они образуют целый набор сосуществующих фаз, одной из которых является фаза жидкой массы. Следовательно, (134) можно рассматривать как $n + 2$ линейных уравнений, связывающих v', v'', ... (значения v', v'', ... подчинены, кроме того, условию, что ни одно из них не может быть отрицательным). Одно из решений этих уравнений должно соответствовать данному состоянию жидкости. Следует ожидать, что каких-либо других решений нет, если только число различных гомогенных частей, т. е. число различных сосуществующих фаз, не превышает $n + 2$. Мы уже видели (с. 101), что такая ситуация невероятна.

Однако можно заметить, что бесконечно большая жидкая масса будет в некотором смысле в безразличном равновесии по отношению к образованию веществ, отличающихся от данной жидкости (если они могут образовываться), для которых выражение (133) равно нулю (при этом константы определены таким образом, что значение этого выражения для данной жидкости равно нулю, а для любого другого вещества — не отрицательно). Действительно, стремление такого образования вновь поглотиться жидкостью будет бесконечно уменьшаться по мере того, как масса, из которой оно сформировалось, увеличивается.

Если вещества S_1, S_2, ..., S_n представляют собой все независимо изменяющиеся компоненты данной массы, то из (86) очевидно, что условия того, что значение выражения (133) будет равно нулю для данной массы и не будет отрицательно для любой фазы из тех же компонентов, могут выполняться только тогда, когда константы T, P, M_1, M_2,..., M_n равны значениям температуры, давления и отдельных потенциалов данной массы. Если придать константам эти значения, выражение (133) с необходимостью будет равно нулю для данной массы, и нам останется только поинтересоваться, будет ли выражение (133) положительным для всех других фаз. Но если S_1, S_2,... ..., S_n не представляют все независимо меняющиеся компоненты данной массы, то значения, которые надлежит придать константам, входящим в (133), нельзя определить, исходя только из свойств данной массы; тем не менее T и P должны равняться ее температуре и давлению, и нетрудно получить столько уравнений, связывающих M_1, M_2, ..., M_n с потенциалами в данной массе, сколько она содержит независимо меняющихся компонентов.

Предположим, что постоянным величинам в (133) невозможно приписать такие значения, чтобы все выражение (133) обратилось в нуль для данной жидкости и было бы равно нулю или положительно для любой фазы, включающей те же компоненты. Тогда, как мы уже видели (с. 80—84), если равновесие имеет место в отсутствие пассивных сопротивлений переходам, то оно должно быть обусловлено свойствами, которые характерны для малых масс, окруженных массами другой природы, причем эти свойства не отражены в фундаментальных уравнениях. В этом случае жидкость неизбежно будет неустойчивой, если мы распространяем этот термин на все случаи, в которых начальное возмущение, локализованное в малой части бесконечно большой жидкой массы, вызывает конечное изменение состояния, которое не является бесконечно малым на всем протяжении массы. При обсуждении устойчивости на основе фундаментальных уравнений будет удобно использовать этот термин именно в таком смысле [20].

[20] Если мы хотим исследовать устойчивость данной жидкости, находящейся при постоянной температуре, или при постоянном давлении, или при постоянстве их обоих, то нужно только допустить, что имеется другое тело, заключенное в общую оболочку с данной жидкостью (тело не может соединяться с жидкостью). Фундаментальное уравнение для тела имеет вид $\varepsilon = T\eta$, или $\varepsilon = -Pv$, или $\varepsilon = T\eta - Pv$ в зависимости от конкретной ситуации (T и P обозначают постоянную температуру и давление, которые, разумеется, должны быть равны температуре и давлению данной жидкости). Затем следует применить ко всей системе критерии, приведенные на с. 62—63. Если константам в выражении (133) можно приписать такие значения, что все выражение обратится для дан-

Чтобы определить для любых заданных положительных значений T и P и каких угодно значений величин $M_1, M_2, \ldots, M_n$, может ли выражение (133) быть отрицательным для любой фазы компонентов $S_1, S_2, \ldots, S_n$, и если нет, то может ли оно обращаться в нуль для любой фазы, отличной от той, устойчивость которой исследуется, необходимо рассмотреть лишь фазы, имеющие температуру T и давление P. Действительно, мы можем принять, что при таких температуре и давлении масса вещества, представленная любыми значениями $m_1, m_2, \ldots, m_n$, может находиться по крайней мере в одном состоянии устойчивого равновесия (это состояние может быть, а может и не быть гомогенным). Нетрудно показать, что для такого состояния значение величины $\varepsilon - T\eta + Pv$ должно быть не больше, чем для любого другого состояния того же вещества. Поэтому то же самое имеет место и для (133). Отсюда следует, что если это выражение может принимать отрицательные значения для любой массы, то оно будет иметь отрицательное значение для данной массы при температуре T и давлении P. Если же эта масса не является гомогенной, то значение (133) должно быть отрицательным по крайней мере для одной из гомогенных частей всей массы. Итак, если выражение (133) не может принимать отрицательных значений для любой фазы компонентов данной массы, то всякая фаза, для которой (133) принимает нулевое значение, должна характеризоваться температурой T и давлением P.

Нетрудно показать, что то же самое справедливо в предельных случаях, когда $T = 0$ и $P = 0$. Для отрицательных значений P выражение (133) всегда может принимать отрицательные значения, так как его значение в случае вакуума равно Pv.

Для любого тела с температурой T и давлением P выражение (133) может быть с помощью (91) приведено к виду

$$\zeta - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \ldots - M_n m_n. \tag{135}$$

Мы уже видели (с. 82), что, когда T, P, $M_1, M_2, \ldots, M_n$ и v имеют какие угодно заданные конечные значения, выражение, подобное (133), не может стать бесконечно большим отрицательным, если оно применяется

ной жидкости в нуль и будет положительным для всякой другой фазы тех же компонентов, то значение выражения (133) для всей системы будет меньше для системы, находящейся в данном состоянии, чем если бы она находилась в любом другом (изменения в форме и положении данной жидкости, разумеется, не существенны). Следовательно, жидкость в этом случае устойчива. Если же константам невозможно приписать такие значения, что выражение (133) будет равно нулю для данной жидкости и нулю или положительной величине для любой другой фазы, то жидкость, разумеется, неустойчива. В оставшемся возможном случае, когда константам можно придать такие значения, что выражение (133) будет равно нулю для данной жидкости и равно нулю или положительно для любой другой фазы, причем каждый раз равно нулю для некоторой другой фазы, ответ на вопрос, устойчиво состояние равновесия жидкости или нейтрально, будет определяться возможностью удовлетворить уравнениям, подобным (134), для любого состояния жидкости, отличного от данного. Из этих уравнений, однако, первое или второе или оба сразу следует вычеркнуть в зависимости от того, рассматривается ли устойчивость жидкости при постоянной температуре, или при постоянном давлении, или при постоянстве обоих параметров. Число сосуществующих фаз может иногда превышать на 1 или на 2 число остающихся уравнений, и тогда равновесие жидкости будет безразличным по отношению к одному или двум независимым изменениям.

к какому-либо реальному телу. Следовательно, при определении того, может ли (133) принимать отрицательные значения для какой-либо фазы компонентов $S_1, S_2, \ldots, S_n$, и если нет, то может ли это выражение становиться равным нулю для какой-нибудь фазы, отличной от той, устойчивость которой исследуется, нам нужно только рассмотреть минимальное значение выражения (133) при постоянном значении v. Любое тело, для которого это выражение минимально, должно удовлетворять условию, что для него при постоянном объеме

$$d\varepsilon - Td\eta - M_1 dm_1 - M_2 dm_2 - \ldots - M_n dm_n \geqslant 0 \qquad (136)$$

или, если мы подставим значение $d\varepsilon$ из уравнения (86), приписывая индексы $a, \ldots, g$ величинам, соответствующим действительным компонентам тела, и $h, \ldots, k$ величинам, соответствующим возможным компонентам,

$$td\eta + \mu_a dm_a + \ldots + \mu_g dm_g + \mu_h dm_h + \ldots$$
$$\ldots + \mu_k dm_k - Td\eta - M_1 dm_1 - M_2 dm_2 - \ldots - M_n dm_n \geqslant 0. \qquad (137)$$

Это значит, что температура тела должна быть равна T, а потенциалы его компонентов должны удовлетворять таким же условиям, как если бы тело находилось в соприкосновении и равновесии с другим телом, имеющим потенциалы $M_1, M_2, \ldots, M_n$. Поэтому между $\mu_a, \ldots, \mu_g$ и $M_1, \ldots, M_n$ должны существовать те соотношения, которые существуют между единицами соответствующих веществ. Отсюда

$$m_a \mu_a + \ldots + m_g \mu_g = m_1 M_1 + \ldots + m_n M_n, \qquad (138)$$

а так как согласно (93)

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_a m_a + \ldots + \mu_g m_g, \qquad (139)$$

то выражение (133) сводится (для тела или тел, для которых оно имеет наименьшее значение на единицу объема) к

$$(P - p)\, v. \qquad (140)$$

Значение последнего выражения будет положительным, равным нулю или отрицательным в зависимости от того, является ли величина

$$P - p \qquad (141)$$

положительной, равной нулю или отрицательной.

Следовательно, условия устойчивости жидкости, все элементарные компоненты которой изменяются независимо друг от друга, можно записать в очень простом виде. Если давление жидкости больше, чем давление любой другой фазы тех же компонентов, находящейся при той же температуре и имеющей те же значения потенциалов для действительных компонентов, то жидкость устойчива и сосуществующих с ней фаз нет. Если давление жидкости меньше, чем давление некоторой другой фазы, то жидкость неустойчива. Если давление жидкости равно давлению какой-либо другой фазы, но не превышает давления всех остальных, то жидкость, разумеется, не будет неустойчивой и, по всей вероятности, будет устойчивой (если она помещена в твердую оболочку, которая непроницаема для тепла и всех веществ). Од-

нако в последнем случае жидкость будет одним из членов набора сосуществующих фаз, другие фазы которого характеризуются тем же давлением.

Рассуждения, приведенные на последних страницах и упрощающие исследование устойчивости жидкости, применимы к таким телам, которые действительно существуют. Но если мы произвольным образом напишем какое-либо уравнение, считая его фундаментальным, и поставим вопрос, будет ли жидкость, свойства которой описываются этим уравнением, устойчивой, то приведенные только что критерии устойчивости будут недостаточными, так как некоторые наши предположения могут оказаться невыполненными при таком уравнении. Однако критерий, приведенный ранее (с. 104—106), является достаточным во всех случаях [15].

Устойчивость по отношению к непрерывным изменениям фазы

При обсуждении изменений, которые могут произойти в какой угодно массе, мы уже встречались со случаем, когда нужно различать бесконечно малые изменения в существующих фазах и образование совершенно новых фаз. Жидкая фаза может быть устойчива в отношении изменений первого типа, но неустойчива в отношении последнего. В этом случае фаза может существовать длительное время благодаря свойствам, которые препятствуют возникновению изменений, не являющихся непрерывными. Но фаза, которая неустойчива относительно непрерывных изменений, очевидно, не может постоянно существовать в большом количестве, за исключением того случая, когда действуют пассивные сопротивления переходам. Рассмотрим теперь условия устойчивости по отношению к непрерывным изменениям фазы или, как можно сказать несколько иначе, устойчивости по отношению к смежным фазам. Мы можем использовать тот же общий критерий, что и прежде, за тем исключением, что выражение (133) следует применять только к фазам, бесконечно мало отличающимся от фазы, устойчивость которой исследуется. В этом случае компоненты, которые следует принимать во внимание, сводятся только к независимо изменяющимся составным частям данной жидкости, и константы M_1, M_2,. . . должны иметь значения потенциалов этих компонентов в рассматриваемой жидкости. Таким образом, константы в (133) полностью определены, и значение выражения (133) для данной фазы с необходимостью равно нулю. Если для любого бесконечно малого изменения фазы значение выражения (133) может стать отрицательным, то жидкость неустойчива, а если для любого бесконечно малого изменения фазы значение выражения (133) становится положительным, то жидкость устойчива. Единственный оставшийся случай, когда фаза может меняться при неизменном значении выражения (133), едва ли может осуществляться. В этом случае рассматриваемая фаза имела бы смежные с ней сосуществующие фазы. Достаточно обсудить условие устойчивости (по отношению к непрерывным переходам) без сосуществующих смежных фаз.

Это условие, которое мы будем называть для краткости условием устойчивости, можно записать в виде

$$\varepsilon'' - t'\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' - \ldots - \mu_n' m_n'' > 0. \qquad (142)$$

Здесь величины, относящиеся к фазе, устойчивость которой исследуется, помечены одним штрихом, а величины, относящиеся к другой фазе,— двумя штрихами. Это условие согласно (93) эквивалентно такому:

$$\varepsilon'' - t'\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' - \ldots - \mu_n' m_n'' - \varepsilon' + t'\eta' - p'v' + \mu_1' m_1' + \ldots + \mu_n' m_n' > 0 \qquad (143)$$

и такому:

$$- t'\eta'' + p'v'' - \mu_1' m_1'' - \ldots - \mu_n' m_n'' + t''\eta'' - p''v'' + \mu_1'' m_1'' + \ldots + \mu_n'' m_n'' > 0. \qquad (144)$$

Условие (143) более кратко можно записать в виде

$$\Delta\varepsilon > t\Delta\eta - p\Delta v + \mu_1\Delta m_1 + \ldots + \mu_n\Delta m_n, \qquad (145)$$

если используемый здесь символ Δ указывает, что это условие хотя и относится к бесконечно малым разностям, но не может истолковываться как обычно принято для дифференциальных уравнений, где пренебрегается бесконечно малыми высших порядков, а должно пониматься в *строгом смысле*, подобно уравнению для конечных разностей. Действительно, если условие, подобное (145) (понимаемое строго), удовлетворяется для бесконечно малых разностей, то можно указать пределы, внутри которых оно остается верным для конечных разностей. Следует, однако, помнить, что это условие нельзя применять к произвольным значениям $\Delta\eta$, Δv, $\Delta m_1, \ldots, \Delta m_n$, а только к таким, которые определяются изменением фазы (если изменяется только количество вещества в теле, которое определяет значение переменных, а не фаза тела, то значение левой части (145) будет, очевидно, равно нулю). Мы можем освободиться от этого ограничения, полагая v постоянным, вследствие чего слагаемое $-p\Delta v$ исчезает. Если разделить затем (145) на постоянную величину v, условие примет вид

$$\Delta\frac{\varepsilon}{v} > t\Delta\frac{\eta}{v} + \mu_1\Delta\frac{m_1}{v} + \ldots + \mu_n\Delta\frac{m_n}{v}. \qquad (146)$$

При такой записи уже не обязательно считать v константой. Так как из (86) можно получить

$$d\frac{\varepsilon}{v} = td\frac{\eta}{v} + \mu_1 d\frac{m_1}{v} + \ldots + \mu_n d\frac{m_n}{v}, \qquad (147)$$

то мы видим, что *устойчивость любой фазы относительно непрерывных изменений определяется теми условиями относительно второй и высших частных производных плотности энергии, рассматриваемой как функция плотностей отдельных компонентов и плотности энтропии, которые обеспечивают минимум плотности энергии при условии, что необходимые условия в отношении первых производных выполнены*. Если $n = 1$, то может быть более удобным считать в (145) постоянной величиной m, а не v. Если считать m константой, то оказывается, что устойчивость фазы определяется теми же условиями относительно второй и высших производных энергии единицы массы, рассматриваемой как функция ее энтропии и объема, которые обеспечивают мини-

мум энергии при условии, что необходимые условия в отношении первых производных выполнены.

Формула (144) выражает условие устойчивости для фазы, к которой относятся t', p',... Очевидно, однако, что необходимым и достаточным условием устойчивости всех фаз определенных видов вещества или всех фаз в данных пределах будет требование, чтобы (144) оставалось справедливым для любых двух бесконечно мало отличающихся фаз в тех же пределах, а может случиться, что и в общем случае. Поэтому, стремясь к такому *коллективному* определению устойчивости, мы можем пренебречь различием между двумя сравниваемыми состояниями и записать условие устойчивости в виде

$$-\eta\Delta t + v\Delta p - m_1\Delta\mu_1 - \ldots - m_n\Delta\mu_n > 0 \tag{148}$$

или

$$\Delta p > \frac{\eta}{v}\Delta t + \frac{m_1}{v}\Delta\mu_1 + \ldots + \frac{m_n}{v}\Delta\mu_n. \tag{149}$$

Сравнивая с (98), видим, что для устойчивости относительно непрерывных изменений всех фаз в любых заданных пределах необходимо и достаточно выполнение в тех же пределах тех самых условий относительно вторых и высших производных давления, рассматриваемого как функция отдельных потенциалов и температуры, которые обеспечивают минимум давления, если выполнены необходимые условия относительно первых производных.

С помощью уравнений (87) и (94) условие (142) можно привести к виду

$$\psi'' + t''\eta'' + p'v'' - \mu_1'm_1'' - \ldots - \mu_n'm_n'' - \psi' - t'\eta'' - p'v' + \\ + \mu_1'm_1' + \ldots + \mu_n'm_n' > 0. \tag{150}$$

Для устойчивости всех фаз в любых заданных пределах необходимо и достаточно, чтобы условие (150) выполнялось для любых двух бесконечно мало различающихся фаз в тех же пределах. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы при $v' = v''$, $m_1' = m_1''$, . . ., $m_n' = m_n''$ было

$$\psi'' - \psi' + (t'' - t')\,\eta'' > 0 \tag{151}$$

и при $t' = t''$ было

$$\psi'' + p'v'' - \mu_1'm_1'' + \ldots + \mu_n'm_n'' - \psi' - p'v' + \mu_1'm_1' + \ldots + \mu_n'm_n' > 0. \tag{152}$$

Эти условия можно записать в виде

$$[\Delta\psi + \eta\Delta t]_{v,m} < 0, \tag{153}$$

$$[\Delta\psi + p\Delta v - \mu_1\Delta m_1 - \ldots - \mu_n\Delta m_n]_t > 0, \tag{154}$$

где нижними индексами указаны величины, которые следует считать постоянными; m обозначает все величины m_1, . . ., m_n. Если в любых заданных пределах эти условия выполняются, то неравенство (150) также выполняется для любых двух бесконечно мало отличающихся фаз в тех же пределах. Чтобы это доказать, рассмотрим третью фазу, определяющуюся уравнениями

$$t''' = t' \tag{155}$$

и

$$v''' = v'', \quad m_1''' = m_1'', \ \ldots, \qquad m_n''' = m_n''. \tag{156}$$

Тогда согласно (153)

$$\psi''' - \psi'' + (t''' - t'')\,\eta'' < 0, \tag{157}$$

и согласно (154)

$$\psi''' + p'v''' - \mu_1'm_1''' - \ldots - \mu_n'm_n''' - \psi' - p'v' + \mu_1'm_1' + \ldots + \mu_n'm_n' > 0. \tag{158}$$

Следовательно,

$$\psi'' + t''\eta'' + p'v''' - \mu_1'm_1''' - \ldots - \mu_n'm_n''' - \psi' - t'''\eta'' - p'v' + \\ + \mu_1'm_1' + \ldots + \mu_n'm_n' > 0, \tag{159}$$

что согласно (155) и (156) эквивалентно (150). Поэтому условия (153) и (154) относительно фаз в любых заданных пределах являются необходимыми и достаточными для устойчивости всех фаз в тех же пределах. Следует заметить, что (153) дает условие тепловой устойчивости тела, состав и объем которого считаются неизменными, а (154) — условие механической и химической устойчивости тела, поддерживаемого при постоянной температуре. Сравнивая с уравнением (88), мы видим, что условие (153) удовлетворяется, если $\partial^2\psi/\partial t^2 < 0$, т. е. если производная $\partial\eta/\partial t$ или $t\ \partial\eta/\partial t$ (теплоемкость при постоянном объеме) положительна. При $n = 1$, т. е. если состав тела не меняется, условие (154), очевидно, сохраняет свой вид, если считать m постоянной величиной. При этом условие (154) сводится к

$$[\Delta\psi + p\Delta v]_{t,m} > 0. \tag{160}$$

Это условие, очевидно, удовлетворяется, если $\partial^2\psi/\partial v^2 > 0$, т. е. если $-\,\partial p/\partial v$ или $-\,v\,\partial p/\partial v$ (коэффициент упругости при постоянной температуре) положительны. При $n > 1$ выражение (154) можно упростить и сделать более симметричным, полагая v постоянной величиной.

Далее, с помощью (91) и (96) условие (142) можно привести к виду

$$\zeta'' + t''\eta'' - p''v'' - \mu_1'm_1'' - \ldots - \mu_n'm_n'' - \zeta' - t'\eta'' + p'v'' + \\ + \mu_1'm_1' + \ldots + \mu_n'm_n' > 0. \tag{161}$$

Поэтому для устойчивости всех фаз в любых пределах необходимо и достаточно, чтобы в этих же пределах выполнялись неравенства

$$[\Delta\zeta + \eta\Delta t - v\Delta p]_m < 0 \tag{162}$$

и

$$[\Delta\zeta - \mu_1\Delta m_1 - \ldots - \mu_n\Delta m_n]_{t,p} > 0, \tag{163}$$

что нетрудно доказать методом, уже использованным для (153) и (154). Первая из этих формул выражает тепловое и механическое условия устойчивости тела с неизменным составом, а вторая — условие химической устойчивости тела, поддерживаемого при постоянных температуре и давлении. Если $n = 1$, то второе условие отпадает, и, так как в этом случае $\zeta = m\mu$, условие (162) совпадает с (148).

Приведенное рассуждение служит для иллюстрации связи общего условия устойчивости по отношению к непрерывным изменениям с некоторыми основными формами фундаментальных уравнений. Очевидно, что каждое из условий (146), (149), (154), (162), (163) включает в себя отдельные частные условия устойчивости. Обратимся к последнему условию. Пусть

$$\Phi = \varepsilon - t'\eta + p'v - \mu_1' m_1 - \ldots - \mu_n' m_n, \tag{164}$$

где буквы со штрихом относятся к одной фазе, а без штриха — к другой. Согласно (142) необходимым и достаточным условием устойчивости первой фазы является то, что при постоянстве величин, относящихся к этой фазе, и при постоянном значении v величина Φ должна иметь минимум, когда вторая фаза тождественна первой. Дифференцируя (164), получаем с помощью (86)

$$d\Phi = (t - t')\, d\eta - (p - p')\, dv + (\mu_1 - \mu_1')\, dm_1 + \ldots + (\mu_n - \mu_n')\, dm_n. \tag{165}$$

Таким образом, приведенное выше условие требует, чтобы, если мы принимаем v, $m_1, \ldots, m_n$ равными постоянным значениям, отмеченным штрихами при этих буквах, то t было возрастающей функцией η, когда меняющаяся фаза достаточно мало отличается от исходной. Но так как исходная фаза может быть любой, лежащей в пределах устойчивости, то t должна быть возрастающей функцией η (в этих пределах) для любых постоянных значений $v, m_1, \ldots, m_n$. Это условие можно записать в виде

$$\left(\frac{\Delta t}{\Delta \eta}\right)_{v,\, m_1,\, \ldots,\, m_n} > 0. \tag{166}$$

Если это условие удовлетворяется, то значение Φ для любых данных значений $v, m_1, \ldots, m_n$ будет минимальным, когда $t = t'$. Поэтому при использовании общего условия устойчивости, относящегося к величине Φ, нам нужно рассмотреть только такие фазы, для которых $t = t'$.

Точно так же из (165) видно, что в силу общих условий, если принять t, v, $m_2, \ldots, m_n$ равными постоянным значениям, отмеченным штрихами при этих буквах, то величина μ_1 должна быть возрастающей функцией m_1, когда меняющаяся фаза достаточно мало отличается от исходной. Но так как исходная фаза в пределах устойчивости может быть любой, то величина μ_1 должна быть возрастающей функцией m_1 (в этих же пределах) для любых постоянных значений $t, v, m_2, \ldots, m_n$. Это означает

$$\left(\frac{\Delta \mu_1}{\Delta m_1}\right)_{t,\, v,\, m_2,\, \ldots,\, m_n} > 0. \tag{167}$$

Если это условие выполняется наряду с (166), то Φ принимает минимальное значение для любых постоянных значений $v_1, m_2, \ldots, m_n$, когда $t = t'$ и $\mu_1 = \mu_1'$. Таким образом, применяя общее условие устойчивости, нам нужно рассмотреть только такие фазы, для которых $t = t'$ и $\mu_1 = \mu_1'$.

Этим же способом можно также получить следующие частные условия устойчивости:

$$\left(\frac{\Delta\mu_2}{\Delta m_2}\right)_{t,\ v,\ \mu_1,\ m_3,\ \ldots,\ m_n} > 0, \tag{168}$$

$$\left(\frac{\Delta\mu_n}{\Delta m_n}\right)_{t,\ v,\ \mu_1,\ \ldots,\ \mu_{n-1}} > 0. \tag{169}$$

Если все $n+1$ условий (166) — (169) выполняются, то значение Ф для любого постоянного значения v будет минимальным тогда, когда температура и потенциалы меняющейся фазы равны температуре и потенциалам неизменной фазы. Давления тогда тоже будут равны, и фазы окажутся полностью идентичными. Следовательно, если выполняются приведенные выше частные условия, то общее условие устойчивости будет полностью соблюдено.

Из способа, которым были выведены эти частные условия, очевидно, что в них можно как угодно переставлять η, $m_1, \ldots, m_n$ при условии, что мы переставляем таким же способом t, $\mu_1, \ldots, \mu_n$. Этим путем можно получить различные наборы $n+1$ условий, которые необходимы и достаточны для устойчивости. Величину v можно включить в первый из этих наборов, а — p — во второй, за исключением тех случаев, когда в некоторых из рассматриваемых фаз энтропия или количество одного из компонентов имеют нулевое значение. Тогда условие, что это количество остается неизменным, будет накладывать ограничение на изменения фазы и не может быть заменено тем условием, что объем должен быть постоянным при формулировке общего условия устойчивости, основанного на требовании минимальности значения Ф.

Чтобы сразу указать более отчетливо все частные условия, отметим, что условие (144), а поэтому и условие, которое получается, если заменить буквы с одним штрихом на буквы с двумя штрихами, должны выполняться для любых двух бесконечно мало отличающихся фаз, находящихся в пределах устойчивости. Объединяя два указанных условия, получаем

$$(t''-t')(\eta''-\eta')-(p''-p')(v''-v')+ \\ +(\mu_1''-\mu_1')(m_1''-m_1')+\ldots+(\mu_n''-\mu_n')(m_n''-m_n')>0. \tag{170}$$

Это условие можно записать более кратко [16]

$$\Delta t\Delta\eta-\Delta p\Delta v+\Delta\mu_1\Delta m_1+\ldots+\Delta\mu_n\Delta m_n>0. \tag{171}$$

Неравенство (171) должно оставаться справедливым для любых двух бесконечно мало различающихся фаз в пределах их устойчивости. Тогда, если одну из разностей в каждом слагаемом, за исключением одного, положить равной нулю, но не так, чтобы фазы стали совершенно одинаковыми, то значения двух разностей в оставшемся слагаемом должны иметь одинаковый знак, за исключением случая слагаемого с Δp и Δv, в котором знаки будут противоположными (если оба состояния устойчивы, то это справедливо даже на границах устойчивости). Поэтому внутри границ устойчивости каждая из двух величин, входящих (со знаком Δ) в любой член (171), является возрастающей функцией другой величины (за исключением p и v, относительно которых вер-

но обратное заключение) при условии, что в каждом из других членов одна из величин считается постоянной, но так, чтобы фазы не были совершенно идентичными.

Если в (166) — (169) написать ∂ вместо Δ, то получим условия, которые всегда достаточны для устойчивости. Если, кроме того, заменить знак $>$ на $\geqslant$, то получим условия, которые необходимы для устойчивости. Обсудим тот вид, который примут эти условия, если η, v, m_1, . . . , m_n будут считаться независимыми переменными. Если $dv = 0$, то имеем

$$\begin{aligned} dt &= \frac{\partial t}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial t}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial t}{\partial m_n} dm_n, \\ d\mu_1 &= \frac{\partial \mu_1}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial \mu_1}{\partial m_n} dm_n, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ d\mu_n &= \frac{\partial \mu_n}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial \mu_n}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial \mu_n}{\partial m_n} dm_n. \end{aligned} \tag{172}$$

Обозначим через R_{n+1} детерминант $(n+1)$ порядка

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta^2} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_1 \partial \eta} & \ldots & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_n \partial \eta} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta \partial m_1} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_1^2} & \ldots & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_n \partial m_1} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \eta \partial m_n} & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_1 \partial m_n} & \ldots & \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial m_n^2} \end{vmatrix}, \tag{173}$$

элементы которого согласно (86) совпадают с коэффициентами в уравнениях (172). Через R_n, R_{n-1}, . . . обозначим миноры, которые получаются в результате вычеркивания последних столбца и строки в исходном детерминанте и в последовательно получающихся минорах, а через R_1 — последний остающийся элемент. Тогда, если dt, $d\mu_1$, . . ., $d\mu_{n-1}$ и dv все равны нулю, то согласно (172) мы получаем

$$R_n\, d\mu_n = R_{n+1}\, d\mu_n \tag{174}$$

или

$$\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)_{t,\, v,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{n-1}} = \frac{R_{n+1}}{R_n}. \tag{175}$$

Подобным же образом получим

$$\left(\frac{\partial \mu_{n-1}}{\partial m_{n-1}}\right)_{t,\, v,\, \mu_1, \ldots,\, \mu_{n-2},\, \mu_n} = \frac{R_n}{R_{n-1}}, \tag{176}$$

. . . .

Поэтому неравенства, полученные заменой Δ на ∂ в (166) — (169), эквивалентны условию, что приведенный выше детерминант вместе с n получающимися

из него указанным способом минорами, а также последний остающийся элемент $\partial \varepsilon^2/\partial \eta^2$ все положительны. Любая фаза, для которой это условие выполняется, устойчива, и ни одна фаза, для которой какая-нибудь из указанных величин принимает отрицательное значение, не будет устойчивой. Но условия (166)—(169) не нарушаются, если произвольным образом поменять местами η, m_1, . . ., m_n (с соответствующей перестановкой t, $\mu_1, \ldots, \mu_n$). Следовательно, порядок последовательного вычеркивания столбцов и соответствующих строк детерминанта не имеет значения. Поэтому ни один из миноров детерминанта (173), которые получаются вычеркиванием соответствующих строк и столбцов, а также ни один из элементов на главной диагонали не могут быть отрицательными для устойчивой фазы.

Рассмотрим теперь условия, которые характеризуют *границы устойчивости* (т. е. границы, отделяющие устойчивые фазы от неустойчивых) по отношению к непрерывным изменениям состояния [21]. Здесь, очевидно, нарушается одно из условий (166) — (169). Поэтому одна из производных, получающихся при замене Δ на ∂ в левых частях этих условий, должна обращаться в нуль (тот факт, что на этой границе именно числитель, а не знаменатель выражений (166) — (169) обращается в нуль, следует из тех соображений, что знаменатель в каждом из неравенств является дифференциалом величины, которая обязательно должна монотонно изменяться по крайней мере до тех пор, пока фаза вообще может изменяться при условиях, выражаемых посредством нижних индексов). Такое же утверждение справедливо и в отношении набора производных, полученных из данных производных путем произвольной перестановки η, m_1, . . ., m_n и одновременной перемены местами t, μ_1,. . . . . ., μ_n в том же порядке. Однако можно получить и более определенный результат, чем этот.

Придадим величинам η или t, m_1 или μ_1, . . ., m_{n-1} или μ_{n-1}, а также v постоянные значения, обозначаемые буквами со штрихами. Тогда согласно (165)

$$d\Phi = (\mu_n - \mu_n') \, dm_n. \tag{177}$$

Приближенно можно написать

$$\mu_n - \mu_n' = \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)' (m_n - m_n'), \tag{178}$$

где производная понимается в соответствии с принятым ранее предположением, что некоторым переменным приписываются постоянные значения, причем значение производной определено для фазы, к которой относятся буквы со штрихами. Отсюда следует

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)' (m_n - m_n') \, dm_n \tag{179}$$

и

$$\Phi = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)' (m_n - m_n')^2. \tag{180}$$

---

[21] Границы устойчивости по отношению к скачкообразным изменениям определяются сосуществованием фаз с другими фазами. Некоторые свойства таких фаз уже были рассмотрены, см. с. 100—104.

Величины, которыми мы препебрегали в последнем уравнении,— очевидно, порядка $(m_n - m_n')^3$. Приведенное значение Ф будет, разумеется, различным (производная имеет другое значение) в зависимости от того, полагаем ли мы постоянными величинами η или t, а также m_1 или μ_1 и т. д. Внутри области устойчивости значение Ф для любых постоянных значений m_n и v будет минимальным, когда t, p, $\mu_1, \ldots, \mu_{n-1}$ принимают значения, которые указаны штрихами при этих буквах. Поэтому производная, входящая в выражение для Ф, будет по крайней мере столь же мала, когда мы придадим этим переменным указанные штрихами постоянные значения, как и тогда, когда мы примем любое другое предположение из указанных выше в отношении величин, остающихся постоянными. И во всех этих соотношениях мы можем поменять местами произвольным образом $\eta, m_1, \ldots, m_n$ при условии, что t, $\mu_1, \ldots, \mu_n$ подвергаются такой же перестановке. Поэтому, если принять, что любая из частных производных

$$\frac{\partial t}{\partial \eta}, \frac{\partial \mu_1}{\partial m_1}, \ldots, \frac{\partial \mu_n}{\partial m_n} \tag{181}$$

вычисляется при постоянных значениях v и величин, стоящих после знака ∂ в числителях всех других производных, то значение вычисленной таким образом производной внутри области устойчивости будет, во всяком случае, не больше, чем если одна или больше постоянных при дифференцировании были бы взяты из знаменателей, по-прежнему по одной из каждой дроби, причем v, как и раньше, считалось бы константой.

Мы убедились, что ни одна из этих производных, определенных тем или иным способом, не может в пределах области устойчивости принимать отрицательных значений, а на границе этой области некоторые из них должны обращаться в нуль. Поэтому в силу только что установленных соотношений по крайней мере одна из этих производных, вычисленных при постоянных значениях v и величин, стоящих в числителе других производных, будет равна нулю. Но если одна из таких производных равна нулю, то и все остальные, вообще говоря, имеют то же значение. Действительно, если, например,

$$\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)_{t, v, \mu_1, \ldots, \mu_{n-1}} \tag{182}$$

равно нулю, то мы можем изменить плотность компонента S_n, не меняя (если пренебречь бесконечно малыми более высоких порядков, чем первый) температуры или потенциалов и поэтому согласно (98) не меняя давления. Т. е. мы можем изменить фазу, не изменяя ни одной из величин t, p, $\mu_1, \ldots, \mu_n$ (другими словами, для фаз, находящихся вблизи границ устойчивости, *приближенно* справедливы соотношения, типичные для безразличного равновесия) [17]. Это изменение фазы, в котором меняется плотность одного из компонентов, приводит, вообще говоря, к изменению плотности других компонентов и плотности энтропии. Поэтому на границе устойчивости равны в общем случае нулю и все другие производные, построенные по аналогии с (182), т. е. из дробей (181), в которых v и величины, стоящие в числителях других дробей, считаются постоянными. И соотношение, характеризующее границу об-

ласти устойчивости, можно, вообще говоря, получить, положив любую из этих производных равной нулю. Такое уравнение, если фундаментальное уравнение известно, можно свести к соотношению, связывающему независимые переменные фундаментального уравнения.

Так как детерминант (173) представляет собой [сумму] произведений частных производных, которые получаются заменой Δ на ∂ в левых частях неравенств (166) — (169), то уравнение для границ устойчивости можно записать, приравняв нулю этот детерминант. Вид полученного таким образом дифференциального уравнения не изменится при перестановке величин η, $m_1, \ldots, m_n$, однако изменится при подстановке v вместо любой из них. Такая подстановка допустима, если величина, заменяемая на v, не принимает нулевого значения ни в одной из фаз, к которым должна применяться формула.

Условие, которое получается, если приравнять нулю выражение (182), эквивалентно, очевидно, такому:

$$\left[\frac{\partial\mu_n}{\partial\dfrac{m_n}{v}}\right]_{t,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{n-1}} = 0, \tag{183}$$

т. е.

$$\left[\frac{\partial\dfrac{m_n}{v}}{\partial\mu_n}\right]_{t,\,\mu_1,\,\ldots,\,\mu_{n-1}} = \infty, \tag{184}$$

или согласно (98), если считать t, $\mu_1, \ldots, \mu_n$ независимыми переменными,

$$\left[\frac{\partial^2 p}{\partial\mu_n^2}\right] = \infty. \tag{185}$$

Подобным образом можно получить

$$\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = \infty, \qquad \frac{\partial^2 p}{\partial\mu_1^2} = \infty, \ldots, \qquad \frac{\partial^2 p}{\partial\mu_{n-1}^2} = \infty. \tag{186}$$

Любое из уравнений (185) и (186) можно рассматривать, вообще говоря, как уравнение границы устойчивости. Можно быть уверенным, что для всякой фазы на этой границе справедливо по крайней мере одно из этих уравнений.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ [18]

Поверхности, на которых состав рассматриваемого тела постоянен

Во второй статье этой книги (с. 40—60) был описан метод изображения термодинамических свойств веществ неизменного состава с помощью поверхностей. При этом объем, энтропия и энергия постоянного количества вещества откладываются по осям прямоугольных координат. Такой метод соответствует фундаментальному уравнению первого рода, рассмотренному на с. 90—93. Любой другой вид фундаментального уравнения для вещества постоянного состава приводит к аналогичному геометрическому методу. Действительно,

если считать m постоянной, то число переменных в каждом из наборов (99)—(103) уменьшается до трех, и они могут служить прямоугольными координатами. Однако это приводит лишь к четырем различным способам, ибо, как уже было показано (с. 99), два последних набора фактически эквивалентны, если $n = 1$.

Первый из упомянутых методов обладает определенными преимуществами, особенно для целей теоретического рассмотрения. Однако часто может оказаться более выгодным выбрать метод, при котором свойства, изображаемые двумя координатами, таковы, что дают возможность наилучшим образом различать и описывать разные состояния вещества. Температура и давление, по-видимому, лучше, чем какие-либо другие свойства, удовлетворяют этому условию. Их можно изображать двумя координатами, а потенциал — третьей (см. с. 93). Не следует упускать из виду, что между этими тремя величинами с точки зрения их роли в общей теории равновесия имеется глубокая аналогия. (Подобная аналогия существует между объемом, энтропией и энергией.) Если придать m постоянное значение, равное единице, то третья координата будет также представлять величину ζ, которая в этом случае совпадает с μ.

Сравнивая оба эти метода, мы видим, что в одном из них

$$v = x, \qquad \eta = y, \qquad \varepsilon = z, \tag{187}$$

$$p = -\frac{\partial z}{\partial x}, \qquad t = \frac{\partial z}{\partial y}, \qquad \mu = \zeta = z - \frac{\partial z}{\partial x} x - \frac{\partial z}{\partial y} y, \tag{188}$$

тогда как в другом

$$t = x, \qquad p = y, \qquad \mu = \zeta = z, \tag{189}$$

$$\eta = -\frac{\partial z}{\partial x}, \qquad v = \frac{\partial z}{\partial y}, \qquad \varepsilon = z - \frac{\partial z}{\partial x} x - \frac{\partial z}{\partial y} y. \tag{190}$$

При этом $\partial z/\partial x$ и $\partial z/\partial y$ определяются, очевидно, наклоном касательной плоскости, а $z - \frac{\partial z}{\partial x} x - \frac{\partial z}{\partial y} y$ является отрезком, который эта плоскость отсекает на оси z. Поэтому оба метода взаимосвязаны так, что величины, которые в одном из них изображаются положением точки на поверхности, в другом определяются положением касательной плоскости.

Поверхности, которые определяются уравнениями (187) и (189), можно назвать v-η-ε-поверхностью и t-p-ζ-поверхностью вещества, к которому они относятся.

Линии на поверхности t-p-ζ, по которым одна часть поверхности пересекает другую, изображают ряд пар сосуществующих состояний. Точка, через которую проходят три разные части поверхности, изображает триаду сосуществующих состояний. Через такую точку, очевидно, проходят три линии, образуемые пересечением каждых двух отдельных листов поверхности. Прямоугольная проекция этих линий на плоскость p-t дает кривые, которые исследовались недавно профессором Дж. Томсоном [22]. Эти кривые разделяют

[22] См. Rep. Brit. Assoc., 1871 и 1872, а также Phil. Mag., 1874, 47, p. 447.

пространство около проекции тройной точки на шесть частей, которые можно различать следующим образом. Пусть $\zeta^{(V)}$, $\zeta^{(L)}$, $\zeta^{(S)}$ обозначают три ординаты, определенные при одних и тех же значениях p и t на трех листах, проходящих через тройную точку [23]. Тогда для одной из этих шести областей

$$\zeta^{(V)} < \zeta^{(L)} < \zeta^{(S)}; \tag{191}$$

в ближайшей области, отделенной от первой линией, на которой $\zeta^{(L)} = \zeta^{(S)}$, будет

$$\zeta^{(V)} < \zeta^{(S)} < \zeta^{(L)}; \tag{192}$$

в третьей области, отделенной от предыдущей линией, на которой $\zeta^{(V)} = \zeta^{(S)}$, имеем

$$\zeta^{(S)} < \zeta^{(V)} < \zeta^{(L)}; \tag{193}$$

в четвертой

$$\zeta^{(S)} < \zeta^{(L)} < \zeta^{(V)}; \tag{194}$$

в пятой

$$\zeta^{(L)} < \zeta^{(S)} < \zeta^{(V)}; \tag{195}$$

в шестой

$$\zeta^{(L)} < \zeta^{(V)} < \zeta^{(S)}. \tag{196}$$

Листом, соответствующим наименьшему значению ζ, в каждом случае является тот, который изображает устойчивое состояние вещества. Отсюда видно, что при движении вокруг проекции тройной точки мы пересекаем линии, которые соответствуют попеременно устойчивым и неустойчивым сосуществующим состояниям. При этом состояния, соответствующие промежуточным значениям ζ, можно назвать устойчивыми *по отношению* к состояниям, отвечающим максимальным значениям ζ. Разности $\zeta^{(L)} - \zeta^{(V)}$ и т. п. представляют собой количество работы, получаемой при переходе вещества обратимым образом из одного состояния в другое, где величины ζ относятся к состояниям. Этот переход осуществляется в среде, которая имеет температуру и давление, равные температуре и давлению обоих состояний. Чтобы изобразить такой процесс, предположим, что плоскость, перпендикулярная к оси температуры, проходит через точки, соответствующие этим состояниям. Такая плоскость, вообще говоря, пересекает двойную линию, образованную двумя листами поверхности, к которым относятся символы (L) и (V). Пересечения этой плоскости с указанными двумя листами соединяют определяемую таким образом двойную точку с точками, изображающими начальное и конечное состояния процесса, и, таким образом, представляют *обратимый путь* для перехода тела из одного состояния в другое.

Геометрические соотношения, которые показывают устойчивость какого-либо состояния, нетрудно получить, применяя принципы, сформулированные на с. 104 и далее, к тому случаю, когда имеется только один компонент. Выражение (133), входящее в критерий устойчивости, сводится к

$$\varepsilon - t'\eta + p'v - \mu'm, \tag{197}$$

[23] По поводу обозначений см. примеч. на с. 31.— *Примеч. ред.*

где буквы со штрихом относятся к состоянию, устойчивость которого исследуется, а буквы без штриха — к любому другому состоянию. Если принять, что количество вещества в каждом состоянии равно единице, то это выражение с помощью уравнений (91) и (96) можно привести к виду

$$\zeta - \zeta' + (t - t')\,\eta - (p - p')\,v. \tag{198}$$

Очевидно, это выражение определяет расстояние точки (t', p', ζ') от касательной плоскости, проведенной через точку (t, p, ζ), отмеренное вниз от плоскости параллельно оси ζ. Следовательно, если касательная плоскость для любого другого состояния проходит над точкой, изображающей данное состояние, то это последнее является устойчивым. Если же какая-нибудь из касательных плоскостей проходит ниже точки, изображающей данное состояние, то это состояние неустойчиво. Однако рассматривать эти касательные плоскости не всегда необходимо. Действительно, как было замечено на с. 107, можно принять, что (в случае любого реального вещества) для любых температуры и давления, если только последнее не отрицательно, существует по крайней мере одно устойчивое состояние. Поэтому состояние, изображаемое точкой на поверхности с положительной стороны от плоскости $p = 0$, неустойчиво только тогда, когда на поверхности имеется точка, для которой t и p имеют те же значения, а ζ — некоторое меньшее. Из сказанного следует, что если поверхность дважды выпукла вверх (в направлении возрастания ζ), то изображаемые ею состояния устойчивы по отношению к соседним состояниям. Это также следует непосредственно из (162). Но там, где поверхность вогнута вверх по одной из своих главных кривизн, представленные ею состояния неустойчивы по отношению к соседним состояниям.

Если количество компонентов больше единицы, то фундаментальное уравнение невозможно представить одной поверхностью. Поэтому нам придется рассмотреть, каким образом его можно представить бесконечным числом поверхностей. Естественным обобщением любого из описанных методов является ряд поверхностей, каждая из которых есть поверхность v-η-ε или поверхность t-p-ζ для тела с постоянным составом, а отношение компонентов тела меняется при переходе от одной поверхности к другой. Но для совместного наблюдения свойств, которыми обладают соединения из двух или трех компонентов при неизменных температуре и давлении, удобнее использовать поверхности, на каждой из которых одна или обе величины p и t положены постоянными.

Поверхности и кривые, на которых состав рассматриваемого тела изменяется, а температура и давление тела постоянны

Когда имеется три компонента, то состав тела наиболее просто можно охарактеризовать точкой на плоскости XY следующим способом. Предположим, что тело состоит из количеств m_1, m_2, m_3 веществ S_1, S_2, S_3, причем значение суммы $m_1 + m_2 + m_3$ равно единице. Пусть P_1, P_2, P_3 — любые три точки на плоскости, которые не лежат на одной прямой. Предположим теперь, что массы m_1, m_2, m_3 помещены в эти три точки. Тогда центр тяжести этих масс

определяет точку, которая указывает значения величин m_1, m_2, m_3. Так, если треугольник равносторонний и высота его равна единице, то расстояния от этой точки до каждой из сторон численно равны m_1, m_2, m_3 [19]. Если теперь для каждой возможной фазы компонентов тела при данных температуре и давлении мы отложим от такой точки, принадлежащей плоскости XY и представляющей состав фазы, отрезок, параллельный оси Z и представляющий значение ζ (при $m_1 + m_2 + m_3 = 1$), то получаемые таким образом точки образуют поверхность, которую можно назвать поверхностью m_1-m_2-m_3-ζ для рассматриваемых веществ, или, проще, их m-ζ-поверхностью при заданных температуре и давлении. Подобным же образом, если имеются только два компонента, можно получить кривую, которая, как мы будем считать, лежит в плоскости XZ. Тогда координата y представляет собой температуру или давление. Ограничимся, однако, рассмотрением свойств поверхности m-ζ для $n = 3$ или кривой m-ζ для $n = 2$, считая их поверхностью или кривой, меняющимися с изменением температуры и давления.

Так как согласно (96) и (92)

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \mu_3 m_3$$

и (при постоянных температуре и давлении)

$$d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3,$$

то, если мы представим себе касательную плоскость для точки, к которой относятся эти буквы, и обозначим через ζ' z-координату любой точки этой плоскости, а через m_1', m_2', m_3' — расстояния от трех сторон треугольника $P_1P_2P_3$ до проекции последней точки на плоскость XY, то легко можем получить

$$\zeta' = \mu_1 m' + \mu_2 m_2' + \mu_3 m_3'. \tag{199}$$

Это уравнение можно считать уравнением касательной плоскости. Поэтому z-координаты точек этой плоскости, проекции которых попадают в P_1, P_2, P_3, равны соответственно потенциалам μ_1, μ_2, μ_3. И вообще z-координата любой точки касательной плоскости равна потенциалу (в фазе, изображаемой точкой касания) вещества, состав которого характеризуется положением на плоскости XY проекции этой любой точки (см. с. 97). Среди тел, которые могут образоваться из S_1, S_2 и S_3, возможны такие, которые не способны к изменению состава или способны изменяться только некоторым одним способом. Эти тела будут изображаться отдельными точками и кривыми, лежащими в вертикальных плоскостях. От касательной плоскости к одной из этих кривых остается единственная линия, определяющая набор потенциалов, из которых независимы только два. Фаза, изображаемая отдельной точкой, определяет только один потенциал, а именно потенциал вещества самого тела. Этот потенциал равен ζ.

Точки, изображающие набор сосуществующих фаз, имеют, вообще говоря, общую касательную плоскость. Но если одна из этих точек расположена на краю, которым оканчивается один из листов поверхности, то достаточно, чтобы плоскость касалась этого края и проходила ниже поверхности. Или когда точка лежит на конце отдельной линии, принадлежащей поверхности,

либо в углу на краю листка, то достаточно того, чтобы плоскость проходила через точку и лежала ниже этой линии или листка. Если никакая часть поверхности не лежит ниже касательной плоскости, то точки, которые принадлежат одновременно поверхности и плоскости, изображают устойчивый (или, по крайней мере, не неустойчивый) набор сосуществующих фаз.

Рассмотренная поверхность представляет связь между ζ и m_1, m_2, m_3 для гомогенных тел, если t и p имеют произвольные постоянные значения и $m_1 + m_2 + m_3 = 1$. Часто бывает полезно рассмотреть поверхность, представляющую связь между теми же переменными для тел, которые состоят из частей, находящихся в различных, но сосуществующих фазах. Можно принять, что эти фазы устойчивы по крайней мере тогда, когда они примыкают друг к другу, так как иначе этот случай не представлял бы интереса. Точка, изображающая состояние сложного тела, находится, очевидно, в центре тяжести масс, равных [массам] частей тела и помещенных в точки, соответствующие фазам этих частей. Следовательно, из поверхности, представляющей свойства гомогенных тел, которую можно назвать первичной поверхностью, мы легко можем построить поверхность, представляющую свойства тел, которые находятся в равновесии, но не гомогенны. Такую поверхность можно назвать вторичной или производной поверхностью. Она в общем случае состоит из различных частей, или листков. Листы, представляющие комбинацию из двух фаз, можно получить в результате качения дважды касательной плоскости по первичной поверхности. Та часть огибающей последовательных положений этой плоскости, которая лежит между кривыми, образованными точками соприкосновения, принадлежит производной поверхности. Если первичная поверхность имеет трижды касательную плоскость или касательную плоскость еще более высокого порядка, то треугольник в касательной плоскости, образованный соединением точек касания, или наименьший выпуклый многоугольник, содержащий все точки касания, принадлежит производной поверхности и представляет массы, которые в общем случае находятся в трех или более фазах.

Из построенной таким образом для любой температуры и любого положительного давления всей термодинамической поверхности особенно важной является та часть, которой соответствует наименьшее значение ζ для любых данных значений m_1, m_2, m_3. Состояние массы, представленное точкой в этой части поверхности, таково, что если масса заключена в твердую оболочку, непроницаемую ни для вещества, ни для тепла, то в этом состоянии диссипация энергии невозможна. Состояние любой массы, которая образована из S_1, S_2, S_3, взятых в произвольных пропорциях, и в которой диссипация энергии уже закончена, по крайней мере в отношении внутренних процессов (т. е. при ограничениях, наложенных описанной выше оболочкой), представляется точкой в той рассматриваемой нами части поверхности m-ζ, которая соответствует температуре и давлению массы. Поэтому мы можем кратко назвать эту часть поверхности *поверхностью рассеянной энергии*. Очевидно, что эта поверхность образует непрерывный листок, проекция которого на плоскость XY совпадает с треугольником $P_1P_2P_3$ (за исключением того случая, когда давление, для которого построена поверхность m-ζ, отрицательно, так как в этом случае поверхности рассеянной энергии не существу-

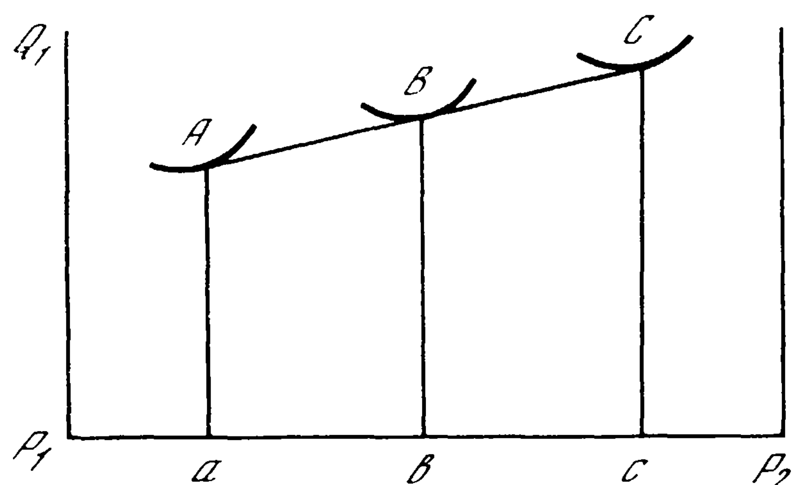


Рис 1

ет). Очевидно также, что эта поверхность не выпукла вверх и что состояния, которые она изображает, ни в коем случае не являются неустойчивыми.

Общие свойства линий m-ζ в случае двух компонентов настолько сходны с рассмотренными, что не требуют специального обсуждения. Чтобы проиллюстрировать полезные свойства таких поверхностей и линий, перейдем теперь к обсуждению нескольких частных случаев.

Три сосуществующие фазы двух компонентов можно изобразить точками A, B и C на рис. 1, где ζ откладывается вверх от P_1P_2, m_1 — влево от P_2Q_2, а m_2 — вправо от P_1Q_1. Предполагается, что $P_1P_2 = 1$. Части кривых, которым принадлежат эти точки, показаны на рисунке и обозначены символами (A), (B), (C). Для удобства мы можем говорить об этих частях как об отдельных кривых, ничего не предполагая относительно их возможной непрерывности в частях диаграммы, удаленных от общей касательной AC. *Линия рассеянной энергии* содержит прямую AC и части первичных кривых (A) и (C). Рассмотрим сначала, как изменится диаграмма при изменении температуры, если давление остается постоянным. Если температура получает приращение dt, то ордината данной точки получает приращение $(\partial\zeta/\partial t)_{p,m}dt$ или $-\eta dt$ (читатель сам легко убедится, что это справедливо для ординат вторичной линии AC, так же как и в отношении ординат первичных кривых). Обозначим через η' энтропию фазы, соответствующей точке B, которая считается принадлежащей кривой (B), а через η'' — энтропию сложного состояния того же вещества, представляемого той же точкой B, которая считается принадлежащей касательной к кривым (A) и (C). Тогда $t\,(\eta'-\eta'')$ есть тепло, получаемое единичным количеством вещества при переходе от первого из указанных состояний ко второму. Если эта величина положительна, то повышение температуры, очевидно, приведет к тому, что часть кривой (B) опустится ниже касательной к кривым (A) и (C). Тогда эта касательная больше не будет частью линии рассеянной энергии. Эта линия будет тогда включать части трех кривых (A), (B) и (C), а также общих касательных к кривым (A), (B) и к (B), (C). С другой стороны, понижение температуры приведет к тому, что вся кривая (B) будет лежать выше касательной к (A) и (C), так что все фазы, подобные представленной кривой (B), будут неустойчивыми. Если $t\,(\eta' - \eta'')$ отрицательно, то эти эффекты вызываются противоположными изменениями температуры.

Влияние изменения давления при условии, что температура остается постоянной, можно найти совершенно аналогичным способом. Изменение любой ординаты будет $(\partial\zeta/\partial p)_{t,m}dp$ или $v\,dp$. Поэтому, если объем гомогенной фазы, изображаемой точкой B, больше, чем объем того же вещества, распределенного между фазами, соответствующими A и C, то увеличение давления приводит к диаграмме, показывающей, что все фазы типа изображенных кривой (B) являются неустойчивыми, а уменьшение давления приводит к диаграмме, выявляющей две устойчивые пары сосуществующих фаз, причем

в каждой из пар имеется одна из фаз типа, представленного кривой (B). Если соотношение между объемами обратно указанному выше, то эти результаты вызываются противоположными изменениями давления.

Если имеются четыре сосуществующие фазы трехкомпонентной массы, то следует различать два случая. В первом случае одна из точек касания первичной поверхности с четырежды касательной плоскостью расположена внутри треугольника, образованного соединением трех оставшихся точек. Во втором случае все четыре точки можно соединить таким образом, что получится выпуклый четырехугольник. На рис. 2 показана проекция на плоскость XY (в которой отложены значения m_1, m_2, m_3) части поверхности рассеянной энергии, когда одна из точек касания D попадает внутрь треугольника, образованного тремя другими точками A, B, C. Эта поверхность содержит треугольник ABC, лежащий в четырежды касательной плоскости, части трех листков первичной поверхности, которые касаются треугольника в его вершинах, а именно: EAF, GBH, ICK, и части трех развертывающихся поверхностей, образованных качением касательной плоскости по каждой паре этих листков. Эти развертывающиеся поверхности показаны на рисунке заштрихованными, причем линии указывают направление их прямолинейных элементов. Точка внутри треугольника ABC представляет массу, вещество которой распределено, вообще говоря, между тремя или четырьмя различными фазами способом, не полностью определенным положением точки (количества вещества в каждой из фаз таковы, что если их поместить в соответствующие точки A, B, C, D, то их центр тяжести попадет в точку, представляющую всю массу). Такая масса при постоянных температуре и давлении будет в безразличном равновесии. Точка на развертывающихся поверхностях соответствует массе, вещество которой распределено между двумя сосуществующими фазами. Эти фазы представлены на рисунке концами линии, проходящей через данную точку. Точка на первичной поверхности соответствует, разумеется, гомогенной массе.

Чтобы определить влияние изменения температуры при неизменном давлении на общий вид поверхности рассеянной энергии, мы должны знать, поглощается ли теплота массой или выделяется при переходе от фазы, изображаемой точкой D *на первичной поверхности*, к сложному состоянию, когда имеются фазы A, B и C, изображенные той же точкой. Если теплота поглощается, то повышение температуры приводит к отделению листка (D) (т. е. листка первичной поверхности, которому принадлежит точка D) от плоскости, касательной к остальным трем листкам, в результате чего листок (D) оказывается целиком над ней. Понижение температуры приводит к тому, что часть листка (D) проходит сквозь плоскость, касательную к другим листкам. Если в процессе перехода от гомогенного к указанному выше сложному состоянию масса выделяет тепло, то обсуждаемые эффекты вызываются противоположными изменениями температуры.

Подобным образом, чтобы определить, как сказывается изменение давления при неизменной температуре, нам следует знать, будет ли объем гомогенной фазы, изображаемой точкой D, больше или меньше, чем объем того же вещества, распределенного между фазами A, B и C. Если объем гомогенной фазы больше, то увеличение давления приводит к тому, что листок (D) отде-

ляется от плоскости, касательной к другим листкам, тогда как при уменьшении давления часть листка (D) проходит сквозь эту касательную плоскость. Эти эффекты вызываются противоположными изменениями давления, если гомогенная фаза имеет меньший объем. Все это вытекает из рассуждений, совершенно аналогичных тем, которые применялись в таком же случае для двухкомпонентных веществ.

Далее, если листок (D) поднимается над плоскостью, касательной к остальным листкам, то общий вид поверхности рассеянной энергии не изменяется, за исключением того, что исчезает точка D. Но когда листок (D) проходит вниз сквозь плоскость, касательную к другим листкам, то поверхность рассеянной энергии принимает вид, показанный на рис. 3. В этом случае она включает в себя части четырех листов первичной поверхности, части шести развертывающихся поверхностей, образованных качением дважды касательной плоскости по этим листам, взятым по двое, а также части трех трижды касательных плоскостей к таким листам, взятым по три. При этом листок (D) всегда один из этих трех.

Но когда точки касания с четырежды касательной плоскостью, представляющие четыре сосуществующие фазы, можно соединить таким образом, что образуется выпуклый четырехугольник $ABCD$ (рис. 4), поверхность рассеянной энергии будет включать в себя этот плоский четырехугольник, части четырех листов первичной поверхности, касательные к нему, а также части четырех развертывающихся поверхностей, образованных качением дважды касательных плоскостей по четырем парам этих листов, соответствующих четырем сторонам четырехугольника. Чтобы определить общее влияние изменения температуры на вид поверхности рассеянной энергии, рассмотрим сложные состояния, представленные точкой I пересечения диагоналей четырехугольника. Среди этих состояний (относящихся к одному и тому же типу и количеству вещества) есть одно, которое состоит из фаз A и C, и другое, образованное из фаз B и D. Если энтропия первого из этих состояний больше, чем энтропия второго (т. е. если при переходе из первого состояния во второе при постоянных температуре и давлении тело выделяет тепло), что можно предположить без потери общности, то повышение температуры при постоянном давлении приводит к подъему в окрестности точки I трижды касательных плоскостей к (B), (D) и (A), а также к (B), (D) и (C) над трижды касательными плоскостями к (A), (C) и (B), а также к (A), (C) и (D). Поэтому поверхность рассеянной энергии примет вид, показанный на рис. 5, включая в себя, кроме частей четырех первичных листов, два плоских треугольника и пять развертывающихся поверхностей. Уменьшение температуры приводит к другому, но совершенно аналогичному виду поверхности рассеянной энергии. В этом случае четырехугольник $ABCD$ распадается на два треугольника вдоль диаметра BD. Эффекты, вызываемые изменением давления при неизменной температуре, разумеется, аналогичны описанным выше. Рассматривая разность объемов вместо разности энтропий двух состояний, представленных точкой I в четырежды касательной плоскости, можно проанализировать влияние увеличения и уменьшения давления.

Следует заметить, что точки касания четырежды касательной плоскости с первичной поверхностью могут находиться в изолированных точках или на

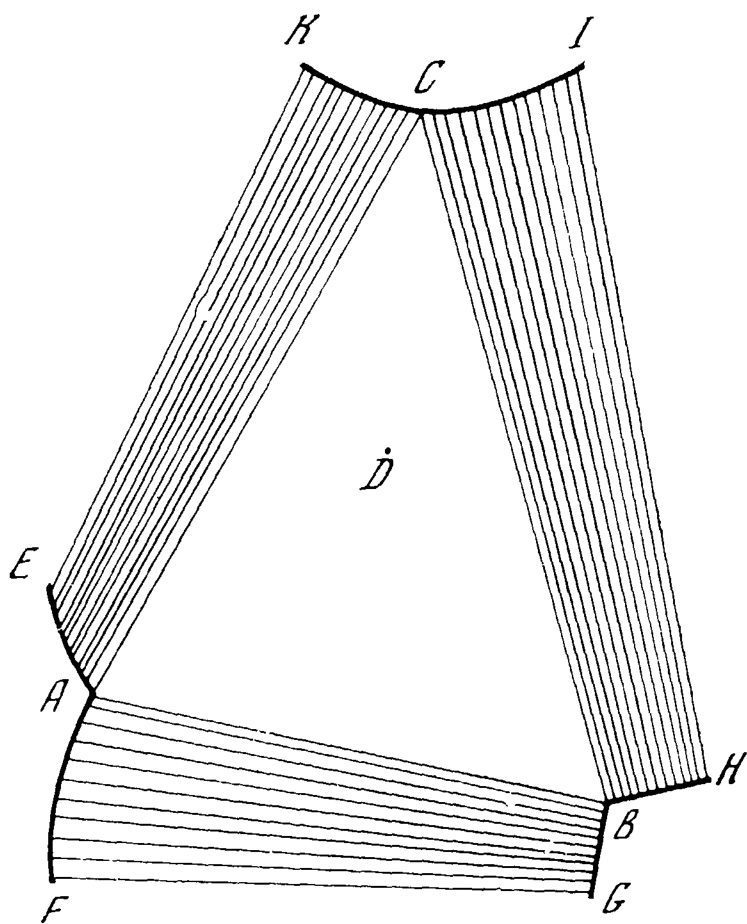


Рис. 2

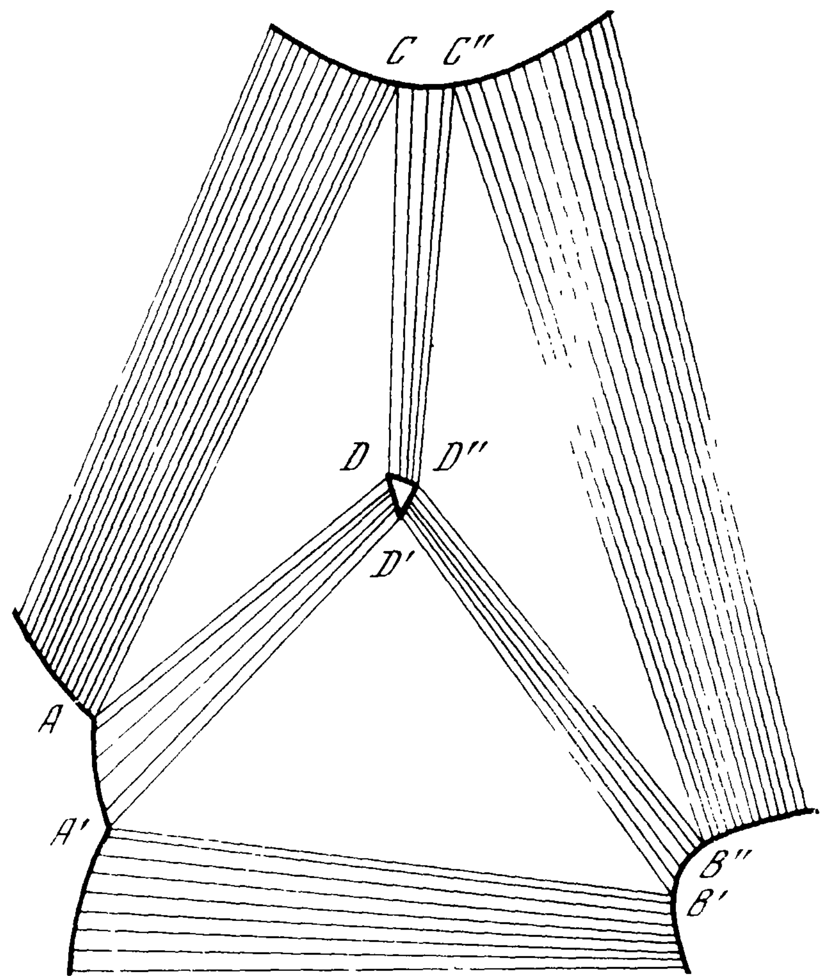


Рис. 3

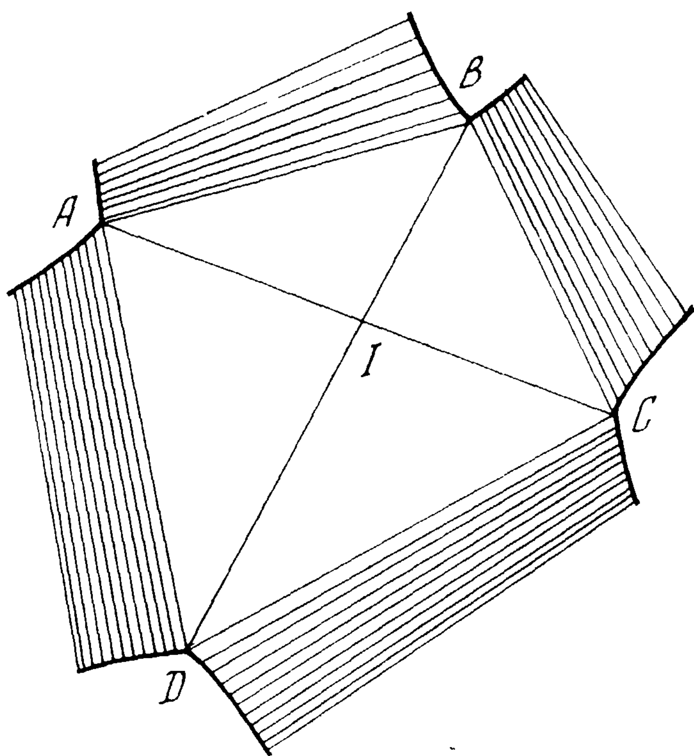


Рис. 4

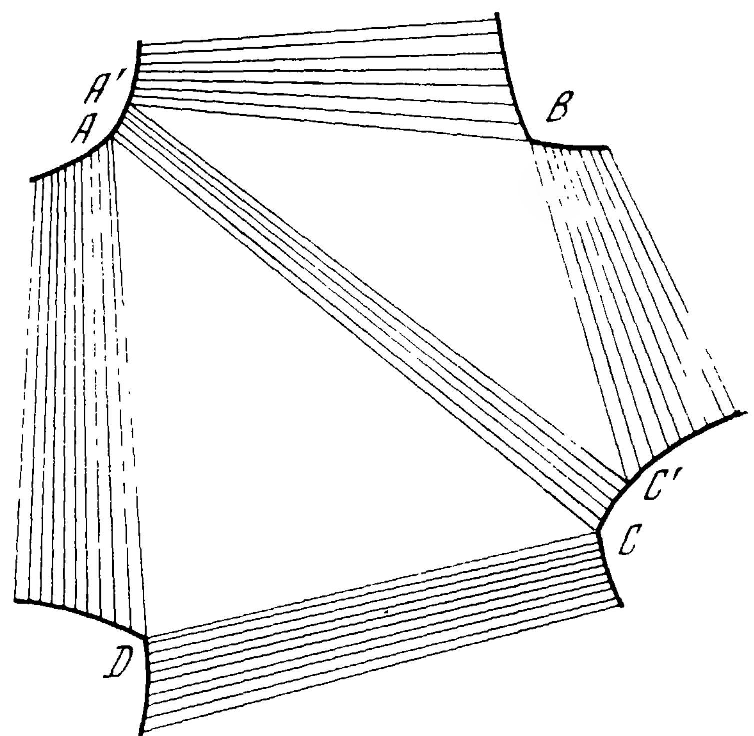


Рис. 5

кривых, принадлежащих этой поверхности. Точно так же, в случае двухкомпонентных веществ, точки касания трижды касательной линии могут оказаться изолированными точками первичной кривой. Подобные случаи не нуждаются в специальном рассмотрении, так как необходимые изменения предыдущих рассуждений применительно к этим случаям вполне очевидны. При дальнейшем обсуждении геометрического метода читателю самому будет предоставлена возможность сделать в аналогичных случаях необходимые изменения или ограничения.

Условие, которое необходимо наложить на одновременные изменения температуры и давления, определяющее возможность существования четырех сосуществующих фаз в трехкомпонентной системе или трех сосуществующих фаз двух компонентов, уже было выделено чисто аналитическим путем (см. уравнение (129)).

Рассмотрим теперь случай двух сосуществующих фаз одинакового состава, и прежде всего пусть число компонентов равно двум. Эти сосуществующие фазы, если обе они переменного состава, изображаются точкой касания двух кривых. Одна из этих кривых будет, вообще говоря, лежать выше другой, за исключением точки касания. Поэтому при постоянных температуре и давлении одна из фаз не может изменить свой состав, не потеряв устойчивость, в то время как другая фаза остается устойчивой и при возрастании доли любого из двух компонентов. Изменяя температуру или давление, можно добиться, что верхняя кривая частично опустится сквозь нижнюю или же целиком поднимется выше нее (нетрудно определить, сравнивая объемы или энтропии двух сосуществующих фаз, к какому именно результату приведет увеличение температуры или давления). Следовательно, значения температуры и давления, для которых две сосуществующие фазы имеют одинаковый состав, представляют собой предельные значения температуры и давления, для которых такие сосуществующие фазы вообще возможны. Необходимо отметить, что когда мы проходим это предельное значение температуры и давления, то пара сосуществующих фаз не просто становится неустойчивой, подобно парам и тройкам сосуществующих фаз, которые мы рассматривали до сих пор, но само существование всякой такой пары фаз делается невозможным. Этот результат уже был получен аналитически на с. 103. Зато по ту сторону от предельных значений, где возможны сосуществующие фазы, имеются две пары сосуществующих фаз для одних и тех же значений t и p, как показано на рис. 6. Если кривая AA' представляет пар, а кривая BB' — жидкость, то жидкость, соответствующая точке B, может находиться в соприкосновении с паром A, а жидкость B' — с паром A' (при одинаковых температуре и давлении). Если сравнить эти фазы с точки зрения их состава, то мы убедимся, что в одном случае пар богаче некоторым компонентом, чем жидкость, а в другом случае беднее. Поэтому, если заставить эти жидкости кипеть, то изменение их состава будет противоположным. Если кипение происходит при постоянном давлении, то температура будет возрастать по мере того, как составы жидкостей сближаются. При этом кривая BB' будет подниматься *относительно* кривой AA' до тех пор, пока кривые не сделаются касательными друг к другу, когда обе жидкости (и выделяемые ими пары) станут тождественными по своей природе. По составу и по значению ζ на единицу массы пар будет тогда аналогичен жидкости. Но если кривая BB' (имеющая большую кривизну) представляет пар, а AA' — жидкость, то вследствие кипения жидкости A и A' будут все больше различаться по составу. В этом случае соотношения, показанные на рисунке, будут справедливы при более высокой температуре, чем та, при которой (для того же давления) кривые касаются друг друга.

Если две сосуществующие фазы трех компонентов имеют одинаковый состав, то они изображаются точкой касания двух листов первичной поверх-

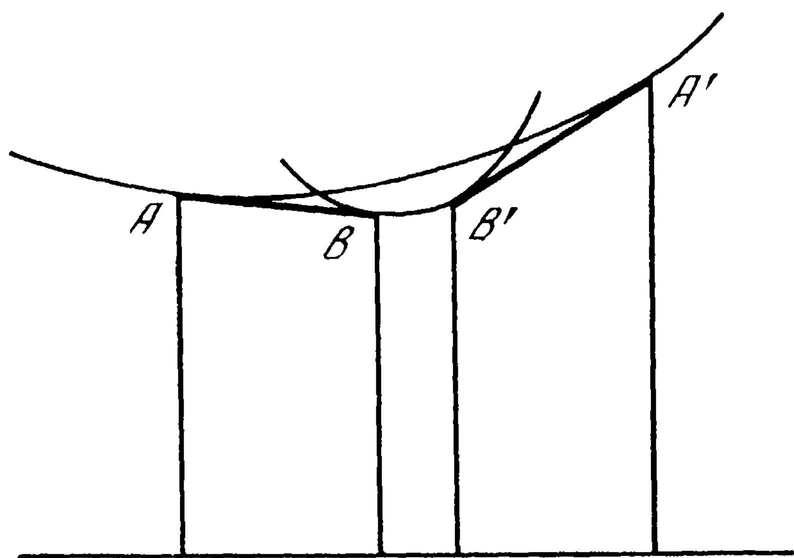


Рис. 6

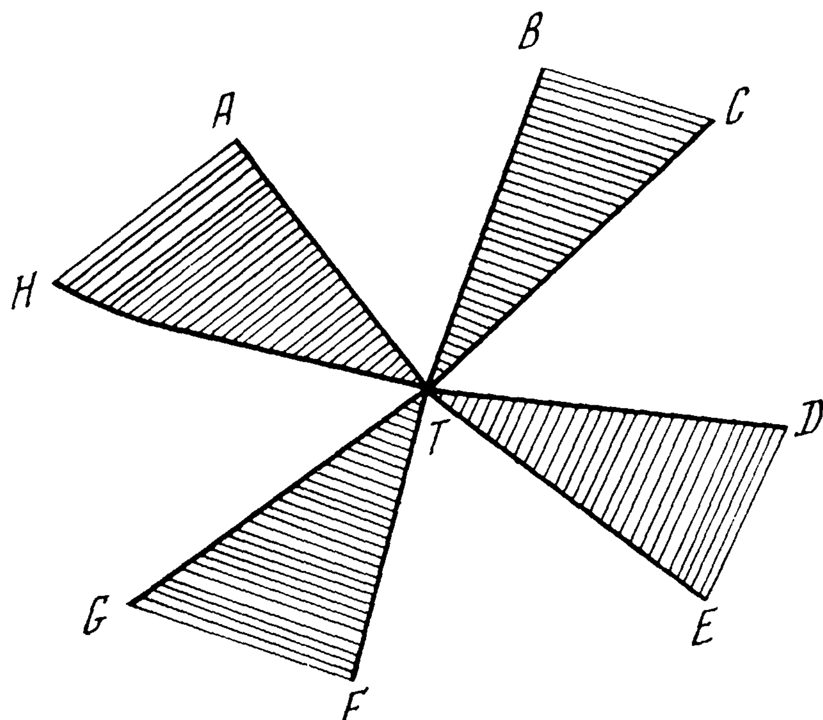


Рис. 7

ности. Если эти листы не пересекаются в точке касания, то случай очень сходен с тем, который мы только что рассматривали. Лист, расположенный выше, исключая точку касания, представляет неустойчивые фазы. Если температура или давление меняются таким образом, что часть верхнего листа проходит сквозь нижний, то точки касания дважды касательной плоскости, катящейся по обоим листам, будут описывать на каждом из них замкнутую кривую. Поверхность рассеянной энергии будет содержать часть каждого листа первичной поверхности, причем обе части соединяются кольцеобразной развертывающейся поверхностью.

Если лист, обладающий большей кривизной, изображает жидкость, а другой лист соответствует пару, то температура кипения при любом заданном давлении будет максимальной, а давление насыщенного пара для любой заданной температуры — минимальным, когда сосуществующие жидкость и пар имеют одинаковый состав.

Но если два листа, построенные для [заданных] температуры и давления сосуществующих фаз, имеющих одинаковый состав, пересекаются в точке касания, то вся первичная поверхность, если смотреть на нее снизу, будет, в общем случае, состоять из четырех пересекающихся «лопастей», расходящихся от точки касания. Для каждой из «лопастей» качением дважды касательной плоскости можно построить развертывающуюся поверхность. Различные части поверхности рассеянной энергии в окрестности точки касания изображены на рис. 7; ATB, ETF являются частями одного листа первичной поверхности, а CTD и GTH — частями другого. Они соединены развертывающимися поверхностями BTC, DTE, FTG, HTA. С помощью надлежащего изменения температуры или давления мы можем опустить любой из этих листов первичной поверхности относительно другого. Если лист, содержащий ATB, ETF, опускается относительно другого, то эти части поверхности рассеянной энергии сливаются в одну, так же как развертывающиеся поверхности BTC, DTE, а также FTG, HTA. (Линии CTD, BTE, ATF, HTG будут отделены друг от друга в T, причем каждая образует непрерывную кривую [20].) Но если листом первичной поверхности, который опускается относительно другого, является тот, которому принадлежат участки CTD и GTH,

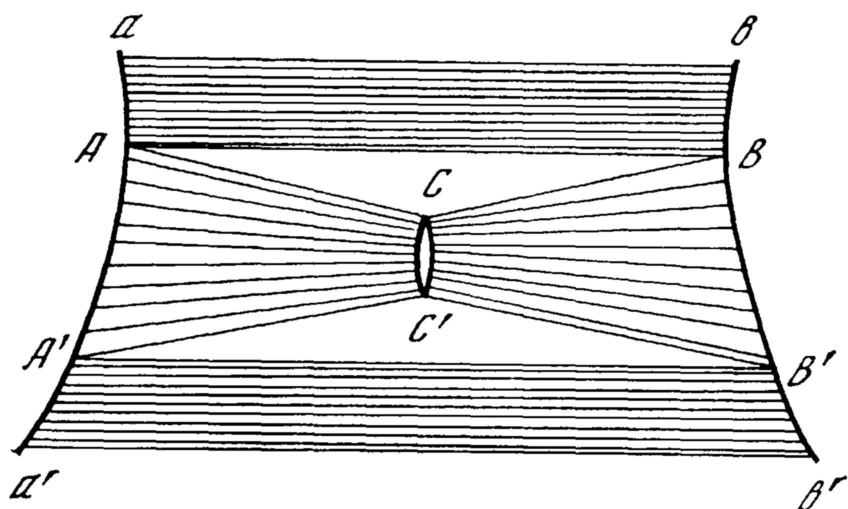


Рис. 8

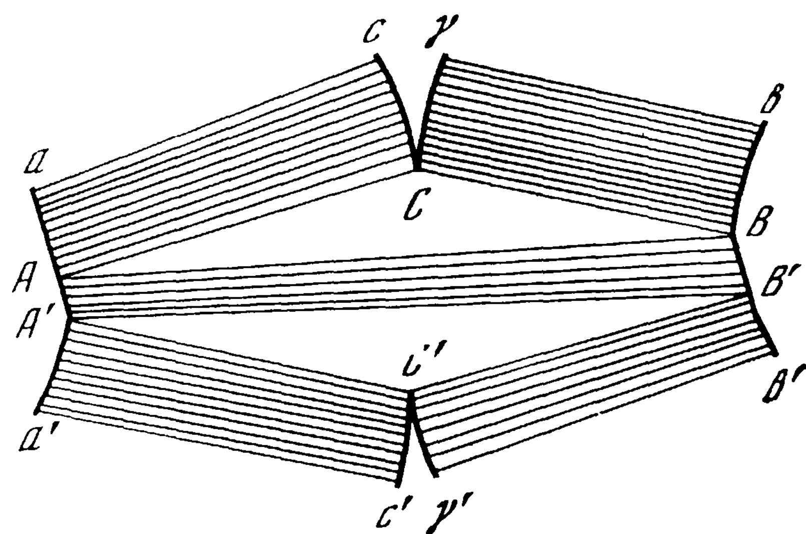


Рис. 9

то эти части на поверхности рассеянной энергии сольются в одну, так же как и развертывающиеся поверхности BTC, ATH, а также DTE, FTG. Очевидно, что в этом случае для сосуществующих фаз не будет достигаться максимум или минимум температуры при постоянном давлении либо максимум или минимум давления при постоянной температуре.

Представляет интерес и другой случай, когда состав одной из трех сосуществующих фаз таков, что он может быть получен соединением остальных двух. В этом случае первичная поверхность должна касаться одной и той же плоскости в трех точках, расположенных на одной прямой линии. Назовем части первичной поверхности, на которых лежат эти точки, листами (A), (B) и (C), причем (C) обозначает часть, занимающую промежуточное положение. Очевидно, что лист (C) является касательным к развертывающейся поверхности, образованной на (A) и (B). Он может как пересекаться, так и не пересекаться с этой поверхностью в точке соприкосновения. Если лист (C) не пересекается с ней, то он должен лежать выше развертывающейся поверхности (если он не представляет состояния, которые неустойчивы по отношению к непрерывным изменениям). При этом поверхность рассеянной энергии содержит части первичных листов (A) и (B), соединяющую их развертывающуюся поверхность и отдельную точку листа (C), в которой этот лист соприкасается с развертывающейся поверхностью. Если теперь температура и давление изменяются таким образом, что лист (C) поднимается над развертывающейся поверхностью, образованной на листах (A) и (B), то общий вид поверхности рассеянной энергии изменится лишь в том, что исключится единственная точка листа (C). Но если температура или давление меняются так, что часть листа (C) опускается сквозь развертывающуюся поверхность, образованную на (A) и (B), то поверхность рассеянной энергии примет вид, показанный на рис. 8. Она будет содержать два плоских треугольника ABC и $A'B'C'$, части каждого из листов (A) и (B), представленные на рисунке областями слева от линии $aAA'a'$ и справа от линии $bBB'b'$, малую часть CC' листа (C) и развертывающиеся поверхности, образованные на этих листах, взятых попарно: $ACC'A'$, $BCC'B'$, $aABb$, $a'A'B'b'$. Две последних поверхности являются разными частями одной и той же развертывающейся поверхности.

Пусть по-прежнему первичная поверхность построена для таких значений температуры и давления, что у нее имеются три точки касания с одной

и той же плоскостью вдоль одной прямой. Если при этом лист (C) (который занимает промежуточное положение) пересекает развертывающуюся поверхность, образованную на других листах (A) и (B), в точке соприкосновения с трижды касательной плоскостью, то поверхность рассеянной энергии не будет содержать эту развертывающуюся поверхность, а будет состоять из частей трех первичных листов с двумя развертывающимися поверхностями, которые образованы на (A) и (C) и на (B) и (C). Эти развертывающиеся поверхности встречаются друг с другом в точке касания листа (C) с трижды касательной плоскостью, разделяя надвое ту часть этого листа, которая принадлежит поверхности рассеянной энергии. Если теперь температура или давление изменяются так, что лист (C) опускается относительно развертывающейся поверхности, образованной на (A) и (B), то единственное изменение общего вида поверхности рассеянной энергии будет в том, что развертывающиеся поверхности, образованные на (A) и (C), а также на (B) и (C), отделятся друг от друга, а две части листа (C) сольются в одну. Но противоположное изменение температуры или давления дает поверхность рассеянной энергии, подобную изображенной на рис. 9. Эта поверхность содержит два плоских треугольника ABC, $A'B'C'$, принадлежащих плоскостям с тройным касанием, часть листа (A) слева от линии $aAA'a'$, часть листа (B) справа от линии $bBB'b'$, две отдельные части листа (C) с $C\gamma$ и $c'C'\gamma'$, две отдельные части развертывающейся поверхности, образованной на (A) и (C), $aACc$ и $a'A'C'c'$, две отдельные части развертывающейся поверхности, образованной на (B) и (C), $bBC\gamma$ и $b'B'C'\gamma'$, а также часть развертывающейся поверхности $A'ABB'$, образованной на (A) и (B).

Из этих геометрических соотношений следует, что (в общем случае) температура трех сосуществующих фаз является максимальной или минимальной при постоянном давлении, а давление трех соответствующих фаз является максимальным или минимальным при постоянной температуре, когда состав трех сосуществующих фаз таков, что одна из них может образоваться при комбинации двух других. Этот результат был получен аналитически на с. 103.

Приведенных примеров вполне достаточно, чтобы пояснить употребление поверхностей и кривых m-ζ. Физические свойства, отраженные видом поверхности рассеянной энергии, упоминались только попутно, так как они часто отчетливее видны на диаграммах, чем могут быть переданы словами. Следует заметить, что достаточно знать линии, разделяющие различные части поверхности рассеянной энергии, и направления прямолинейных элементов *проекций развертывающихся поверхностей на плоскость* XY, чтобы определить (в отношении количества и состава образующихся масс) процессы соединения и разделения веществ, а также переходы из одного агрегатного состояния в другое. При этом можно не иметь никаких сведений о виде поверхности m-ζ в пространстве. Упомянутые переходы происходят тогда, когда вещества находятся при температуре и давлении, которым соответствуют проекции линий. Исключение составляют те случаи, когда таким превращением препятствуют пассивные сопротивления переходам.

КРИТИЧЕСКИЕ ФАЗЫ [21]

Опытным путем было установлено, что в некоторых случаях [возможность] изменений двух сосуществующих состояний одного и того же вещества ограничена в одном направлении некоторым конечным состоянием, в котором различие между сосуществующими состояниями исчезает [24]. Это состояние было названо *критическим состоянием.* Аналогичные свойства могут, несомненно, проявляться у смесей с переменным составом при неизменных температуре или давлении. Действительно, предположим, что при любых заданных температуре и давлении из двух жидкостей может образоваться устойчивая смесь с любым отношением m_1/m_2, меньшим a и бо́льшим b, где a и b — значения этого отношения для двух сосуществующих фаз. Предположим также, что каждая из жидкостей может образовать устойчивую смесь в любых пропорциях с некоторой третьей жидкостью, а при одновременном смешивании малых количеств первой и второй жидкостей с большим количеством третьей образуется устойчивая смесь. Тогда, как легко видеть, состав двух сосуществующих смесей этих трех жидкостей может изменяться от начальных фаз, в каждой из которых третья жидкость отсутствует, до заключительной фазы, в которой исчезает различие между обеими фазами. При этом температура и давление остаются неизменными.

В общем случае можно определить *критическую фазу* как такую, в которой исчезает различие между сосуществующими фазами. Мы можем предположить, что эти сосуществующие фазы устойчивы относительно непрерывных изменений состояния. В самом деле, хотя и можно представить себе, что в каком-то смысле аналогичные свойства присущи фазам, которые неустойчивы относительно непрерывных изменений, но обсуждение таких случаев не представило бы интереса. Однако если сосуществующие фазы и критическая фаза неустойчивы только по отношению к возможному образованию фаз, полностью отличных от критической фазы и примыкающих к ней, то возможность таких изменений никоим образом не исказит соотношений между критической и примыкающими к ней фазами и не должна учитываться при теоретическом рассмотрении этих соотношений, хотя она может воспрепятствовать обнаружению рассматриваемых фаз на опыте. Для краткости в последующем обсуждении фазы, близкие к критической, будут обычно называться устойчивыми, если они неустойчивы только по отношению к образованию фаз, полностью отличных от любой фазы, находящейся вблизи критической.

Выясним сначала число независимых изменений, которые могут произойти с критической фазой (пока она остается таковой). Если обозначить через n число независимо изменяющихся компонентов, то пара сосуществующих фаз может претерпеть n независимых изменений, которые можно выразить изменением n величин из набора t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n. Если мы ограничим такие изменения, придав $n - 1$ из этих величин постоянные значения, которыми они обладают в некоторой критической фазе, то получим линейную [25]

---

[24] См. *Andrews T.* On the continuity of the gaseous and liquid states of matter.— Phil. Trans., 1869, 159, p. 575.

[25] Этот термин употребляется для характеристики последовательности, имеющей *единственный* изменяющийся параметр.

последовательность пар сосуществующих фаз, которая завершается критической фазой. Если теперь бесконечно мало изменить значения этих $n-1$ величин, то для нового набора значений, которые считаются постоянными, получится новая линейная последовательность пар сосуществующих фаз. При этом для каждой пары фаз из первой последовательности должны найтись пары фаз во второй последовательности, бесконечно мало отличающихся от пар из первой последовательности, и наоборот. Поэтому вторая последовательность сосуществующих фаз должна заканчиваться критической фазой, которая, хотя и отличается от первой, но бесконечно мало. Отсюда видно, что если произвольным образом изменять значения любых $n-1$ величин из t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n, определяемых некоторой критической фазой, то мы получим одну и только одну критическую фазу для каждого набора измененных значений, т. е. для критической фазы возможны $n-1$ независимых изменений [22].

Величины t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n имеют одинаковые значения для двух сосуществующих фаз, но отношения величин η, v, m_1, m_2, . . ., m_n для двух фаз в общем случае различны. Или, если для удобства сравнивать равные объемы двух фаз (что не приводит к потере общности), то величины η, m_1, m_2, . . ., m_n будут, вообще говоря, принимать различные значения в двух сосуществующих фазах. Учитывая это обстоятельство применительно к сосуществующим фазам, бесконечно близким к критической фазе, мы видим, что в непосредственной близости к критической фазе и при условии, что n величин из набора t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n (а также v) считаются постоянными, изменения любой из оставшихся величин будут бесконечно малыми по сравнению с изменениями величин η, m_1, m_2, . . ., m_n. Это условие, которое можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial \mu_n}{\partial m_n}\right)_{t,\, v,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{n-1}} = 0, \tag{200}$$

характеризует, как мы убедились на с. 117, границы, отделяющие устойчивые фазы от неустойчивых по отношению к непрерывным изменениям.

Действительно, если мы припишем величинам t, μ_1, μ_2, . . ., μ_{n-1} постоянные значения, которые определяются парой сосуществующих фаз, а величине m_n/v — последовательность значений, возрастающих от меньшего к большему из значений этой величины в данных сосуществующих фазах, то получится линейная последовательность фаз, связывающих сосуществующие фазы. В некоторой части этой последовательности μ_n должен быть убывающей функцией m_n/v или просто m_n, если предполагается, что v — постоянная величина, поскольку μ_n имеет одинаковые значения в обеих сосуществующих фазах, но не одно и то же значение для всей последовательности (при $\mu_n = \mathrm{const}$ для всех n, что теоретически невероятно, все эти фазы были бы сосуществующими). Отсюда следует, что последовательность должна содержать фазы, которые неустойчивы относительно непрерывных изменений (см. с. 114—115). И поскольку такую пару сосуществующих фаз можно взять бесконечно близко к любой критической фазе, неустойчивые фазы (по отношению к непрерывным изменениям) должны подходить бесконечно близко к этой фазе.

Критические фазы обладают подобными свойствами и в отношении устойчивости к изменениям, не являющимся непрерывными. В самом деле, так как каждая устойчивая фаза, у которой есть сосуществующая фаза, лежит на границе, отделяющей устойчивые фазы от неустойчивых, то же самое должно быть справедливо для всякой устойчивой критической фазы (то же можно сказать и о критических фазах, которые неустойчивы относительно изменений, происходящих скачком, если не принимать во внимание их подверженность скачкообразным изменениям определенного рода, по отношению к которым неустойчива эта критическая фаза).

Линейная последовательность фаз, получающаяся, если приписать n величинам из набора t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n постоянные значения, которые они имеют в любой паре сосуществующих фаз, состоит из неустойчивых фаз в той своей части, которая лежит между сосуществующими фазами, и из устойчивых фаз в той части, которая расположена за этими фазами в обоих направлениях. Следовательно, если критическая фаза изменяется таким образом, что n величин из t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n остаются постоянными, то она будет устойчивой относительно изменений, происходящих как непрерывным образом, так и скачком. Поэтому, если t, v, μ_1, μ_2, . . ., μ_{n-1} имеют постоянные значения, которые определяются какой-либо критической фазой, то μ_n является возрастающей функцией m_n. Но так как уравнение (200) верно и для критической фазы, то для нее должны выполняться следующие условия:

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_n}{\partial m_n^2}\right)_{t,\, v,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{n-1}} = 0, \tag{201}$$

$$\left(\frac{\partial^3 \mu_n}{\partial m_n^3}\right)_{t,\, v,\, \mu_1,\, \ldots,\, \mu_{n-1}} \geqslant 0. \tag{202}$$

Если в последнем условии сохраняется знак равенства, то должны выполняться дополнительные условия в отношении производных более высоких порядков.

Уравнения (200) и (201) можно в общем случае назвать уравнениями критических фаз. Очевидно, что существуют только два независимых уравнения такого типа, так как для критической фазы возможно $n - 1$ независимое изменение.

Однако мы не вполне уверены, что уравнение (200) всегда будет выполняться для критической фазы. Может случиться, что знаменатель дроби обратится в нуль одновременно с числителем для некоторого бесконечно малого изменения фазы при фиксированных значениях указанных величин. В этом случае можно принять, что индекс n относится к некоторому другому компоненту, или использовать другую производную того же общего типа (подобную указанным на с. 117 и определяющим границы устойчивости относительно непрерывных изменений) и внести соответствующие изменения в (201) и (202). Нет сомнения в том, что некоторые из полученных таким путем формул окажутся справедливыми. Однако для совершенно строгого метода предпочтительнее воспользоваться величинами η, v, m_1, m_2, . . ., m_n в качестве независимых переменных. Условие, означающее, что фаза может изменяться

при постоянных значениях величин t, μ_1, μ_2, . . ., μ_n, выражается уравнением [23]

$$R_{n+1} = 0, \tag{203}$$

где R_{n+1} обозначает такой же определитель, как и на с. 115. Чтобы получить второе уравнение, характерное для критической фазы, обратим внимание на то, что критическая фаза не может стать неустойчивой при таких изменениях, когда n из величин t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n остаются постоянными. Поэтому дифференциал R_{n+1} при постоянном объеме

$$\frac{\partial R_{n+1}}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial R_{n+1}}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial R_{n+1}}{\partial m_n} dm_n \tag{204}$$

не может стать отрицательным, когда выполняются n из уравнений (172). Он не может также принять положительное значение, ибо тогда его значение может стать отрицательным в результате изменения знака $d\eta$, dm_1, ... Поэтому выражение (204) равно нулю, если удовлетворяются n из уравнений (172). Это можно выразить уравнением

$$S = 0, \tag{205}$$

где S обозначает определитель с теми же элементами, что и в R_{n+1}, за исключением одной строки, в которую надо подставить производные из (204). В какой бы строке ни произвести эту замену, уравнение (205), так же как и (203), будет справедливо для всякой критической фазы без исключения.

Если выбрать в качестве независимых переменных t, p, m_1, m_2, . . ., m_n и обозначить через U определитель

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_1^2} & \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_2 \, dm_1} & \cdots & \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_{n-1}\, \partial m_1} \\ \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_1 \, \partial m_2} & \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_{n-1}\, \partial m_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_1 \, \partial m_{n-1}} & \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_2 \, \partial m_{n-1}} & \cdots & \frac{\partial^2\zeta}{\partial m_{n-1}^2} \end{vmatrix}, \tag{206}$$

а через V — определитель, получающийся из U заменой элементов любой строки на

$$\partial U/\partial m_1, \ \partial U/\partial m_2, \ . \ . \ ., \ \partial U/\partial m_{n-1}, \tag{207}$$

то уравнения критических фаз примут вид

$$U = 0, \qquad V = 0. \tag{208}$$

Из определения критической фазы немедленно вытекает, что в результате бесконечно малого изменения состояния массы в такой фазе может нарушиться гомогенность массы, если эта масса остается в состоянии рассеянной энергии (т. е. в состоянии, в котором диссипация энергии посредством внутренних процессов полностью закончена). В этом смысле критическая фаза похожа на любую фазу, которая имеет сосуществующую. Различие заключается

в том, что обе части, на которые распадается масса, перестав быть гомогенной, отличаются друг от друга и от первоначальной фазы бесконечно мало, причем ни одна из этих частей не является в общем случае бесконечно малой. Если взять изменение [состояния] массы, определяемое величинами $d\eta$, dv, dm_1, dm_2, . . . dm_n, то очевидно, что рассматриваемое изменение приводит к нарушению гомогенности тогда, когда выражение

$$\frac{\partial R_{n+1}}{\partial \eta} d\eta + \frac{\partial R_{n+1}}{\partial v} dv + \frac{\partial R_{n+1}}{\partial m_1} dm_1 + \ldots + \frac{\partial R_{n+1}}{\partial m_n} dm_n \tag{209}$$

имеет отрицательное значение. Действительно, если бы масса и осталась гомогенной, она сделалась бы неустойчивой, так как R_{n+1} становится отрицательным. Следовательно, вообще любое определенное таким образом изменение или противоположное ему (в котором $d\eta$, dv, dm_1, $dm_2 \ldots$, dm_n принимают те же значения, но с обратным знаком) приводит к нарушению гомогенности массы. Условие, которому должны удовлетворять $d\eta$, dv, dm_1, dm_2, . . ., dm_n, чтобы ни указанные изменения, ни противоположные им не нарушили гомогенность массы, заключается в том, что приведенное выше выражение равно нулю.

Но если мы рассмотрим изменение состояния массы (предполагая, что она остается в состоянии рассеянной энергии), определяемое произвольными значениями $n + 1$ дифференциалов из dt, dp, $d\mu_1$, $d\mu_2$, . . ., $d\mu_n$, то столкнемся с совершенно иным случаем. В самом деле, если масса перестанет быть гомогенной, то она будет состоять из двух сосуществующих фаз, а в этом случае только n из величин t, p, μ_1, μ_2, . . ., μ_n являются независимыми. Поэтому для произвольных изменений $n + 1$ из этих величин масса, вообще говоря, должна оставаться гомогенной.

Но если предположить, что данная масса остается гомогенной, уже не требуя, чтобы она оставалась в состоянии рассеянной энергии, то легко показать, что определенным значениям $n + 1$ из указанных выше дифференциалов будут соответствовать три разных фазы, одна из которых устойчива относительно изменений, происходящих как непрерывным образом, так и скачком, другая устойчива относительно первых и неустойчива относительно вторых, а третья неустойчива относительно и тех и других.

В общем случае, однако, если n из величин p, t, μ_1, μ_2, . . ., μ_n или n произвольных функций этих величин имеют такие же постоянные значения, как и в критической фазе, то определенная таким образом линейная последовательность фаз будет устойчивой в окрестности критической фазы. Но если меньше, чем n из этих величин или функций этих величин вместе с некоторыми из величин η, v, m_1, m_2, . . ., m_n или произвольных функций последних величин имеют те же значения, что и для критической фазы, определяя тем самым линейную последовательность фаз, то дифференциал R_{n+1} в такой последовательности фаз не будет, вообще говоря, обращаться в нуль для критической фазы. Таким образом, некоторая часть последовательности будет, вообще говоря, неустойчивой.

Мы можем пояснить эти соотношения, рассмотрев отдельно случаи, когда $n = 1$ и $n = 2$. Если масса с неизменным составом находится в критическом состоянии, то ее гомогенность можно нарушить, сохраняя объем постоян-

ным и изменяя ее энтропию (т. е. сообщая или отнимая тепло — скорее второе) или изменяя объем при постоянной энтропии. Но, поддерживая постоянным давление, мы не можем никаким тепловым воздействием нарушить гомогенность массы. Точно так же нам не удастся нарушить ее гомогенность никаким механическим воздействием, если поддерживать постоянной температуру.

Когда масса, состоящая из двух независимо изменяющихся компонентов, находится в критической фазе и либо ее объем, либо давление поддерживаются постоянными, то гомогенность массы может нарушаться в результате изменения энтропии или температуры. Или же если поддерживаются постоянными либо ее энтропия, либо температура, то ее гомогенность можно нарушить с помощью изменения объема или давления. В обоих этих случаях предполагается, что количества компонентов остаются неизменными. Но если мы предположим, что температура и давление поддерживаются постоянными, то масса останется гомогенной, как бы ни менялось соотношение компонентов. Или если масса состоит из двух сосуществующих фаз, одна из которых является критической фазой, содержащей два независимо изменяющихся компонента, причем либо температура, либо давление массы являются постоянными, то невозможно механическими или термическими средствами или изменяя количества компонентов вызвать переход критической фазы в пару сосуществующих фаз так, чтобы вся масса распалась на три сосуществующие фазы. Утверждения этого абзаца, так же как и предыдущего, относятся только к бесконечно малым изменениям [26].

О ЗНАЧЕНИЯХ ПОТЕНЦИАЛОВ, КОГДА КОЛИЧЕСТВО ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ ОЧЕНЬ МАЛО

Если применить уравнение (97) к гомогенной массе с двумя независимо изменяющимися компонентами S_1 и S_2 и положить t, p и m_1 постоянными, то мы получаем

$$m_1\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}+m_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=0. \tag{210}$$

Поэтому если $m_2=0$, то либо

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=0, \tag{211}$$

либо

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1}=\infty. \tag{212}$$

Теперь, каков бы ни был состав рассматриваемой массы, мы всегда можем так выбрать вещество S_1, что масса будет состоять исключительно из этого вещества, и для всякого другого изменяющегося компонента S_2 будет $m_2=$

[26] Краткую выдержку (о которой автору стало известно, лишь когда вышеизложенное было в печати) из мемуара Дюкло (*Duclaux E.* Sur la séparation des liquides mélangés, etc.) можно найти в C. r., 1875, **81**, p. 815.

$=0$. Но уравнение (212) при этом не может считаться справедливым *во всех случаях*. В самом деле, легко показать (как уже было сделано для потенциала на с. 97), что значение производной, подобной (212), для любой заданной массы, когда веществ S_2 (к которому относятся m_2 и μ_2) определено, не зависит от конкретного вида вещества, которое мы можем считать другим компонентом массы. Таким образом, если уравнение (212) справедливо, когда вещество, обозначенное S_1, выбрано так, что $m_2 = 0$, то это уравнение должно быть применимо и без такого ограничения, что, вообще говоря, невозможно.

В действительности легко непосредственно доказать, что уравнение (211) справедливо для любой фазы, устойчивой относительно непрерывных изменений, для которой $m_2 = 0$, *при условии, что m_2 может принимать как положительные, так и отрицательные значения*. Ибо согласно (171) в любой фазе, обладающей устойчивостью такого типа, μ_1 является возрастающей функцией m_1, когда t, p и m_2 считаются постоянными. Следовательно, μ_1 принимает свое максимальное значение, когда масса целиком состоит из S_1, т. е. когда $m_2 = 0$. Поэтому, если m_2 может принимать как положительные, так и отрицательные значения, уравнение (211) должно быть справедливо для $m_2 = 0$ (это следует также из геометрического представления потенциалов на кривой m-ζ; см. с. 122).

Но если m_2 может принимать только положительные значения, то из предыдущего рассуждения мы можем вывести только то, что значение производной в (211) не может быть положительным. Если же взглянуть на этот случай с физической точки зрения и заметить, что возрастание m_2 означает добавление к рассматриваемой массе вещества, которое раньше в ней не содержалось, то не будет никаких оснований предполагать, что эта производная вообще равна нулю. Для определенности предположим, что S_1 обозначает воду, а S_2 — соль (безводную или какой-нибудь гидрат). Добавление соли к воде, которая вначале была в состоянии, допускающем равновесие с паром или со льдом, нарушит возможность такого равновесия при тех же температуре и давлении. Жидкость будет растворять лед или конденсировать пар, приведенные в соприкосновение с нею при таких условиях. Это показывает, что μ_1 (потенциал воды в жидкой массе) уменьшается при добавлении соли, если температура и давление поддерживаются постоянными. Теперь, пожалуй, нет a priori оснований предполагать, что отношение этого уменьшения потенциала воды к количеству добавленной соли обращается в нуль вместе с этим количеством. Скорее можно ожидать, что для малого количества соли эффект такого типа будет пропорционален вызывающей его причине, т. е. производная (211) будет иметь конечное отрицательное значение для бесконечно малого значения m_2. Опытами Вюльнера [27] по упругости пара таких растворов и Рюдорфа [28] относительно температуры образования в них льда ясно показано, что это именно так во многих водных растворах солей. Если мы не располагаем опытными данными о многочисленных случаях, когда верно противоположное, то не кажется необоснованным признать

---

[27] Ann. Phys., 1858, **103**, S. 529; 1858, **105**, S. 85; 1860, **110**, S. 564.
[28] Ann. Phys., 1861, **114**, S. 63.

как *общий* закон, что если m_2 стремится к нулю и не может принимать отрицательных значений, то производная в (211) будет иметь конечное отрицательное значение, и поэтому уравнение (212) будет справедливо. Однако этот случай необходимо тщательно отличать от того, когда m_2 может принимать отрицательные значения, что также можно проиллюстрировать с помощью водных растворов соли. С этой целью обозначим через S_1 гидрат соли, который может кристаллизоваться, и пусть S_2 обозначает воду. Рассмотрим жидкость, которая состоит целиком из S_1 и находится при таких температуре и давлении, что может пребывать в равновесии с кристаллами S_1. В такой жидкости увеличение или уменьшение количества воды одинаково вызовет растворение кристаллов S_1, что приводит к требованию, чтобы производная в (211) обращалась в нуль для той фазы жидкости, для которой $m_2 = 0$.

Вернемся к тому случаю, когда m_2 не может принимать отрицательных значений, и исследуем, не налагая каких-либо других ограничений на вещества, обозначенные S_1 и S_2, соотношение между μ_2 и m_2/m_1 для любой постоянной температуры и любого постоянного давления и для таких малых значений m_2/m_1, что производную в (211) можно считать имеющей то же постоянное значение, что и при $m_2 = 0$. При этом значения t, p и m_1 считаются неизменными. Если обозначить это значение производной через $-A/m_1$, то значение A будет положительным и не зависящим от m_1. Тогда для малых значений m_2/m_1 с помощью (210) приближенно получим

$$m_2\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = A, \tag{213}$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial \ln m_2}\right)_{t,\,p,\,m_1} = A. \tag{214}$$

Если мы напишем интеграл этого уравнения в виде

$$\mu_2 = A\ln\frac{Bm_2}{m_1}, \tag{215}$$

то B, как и A, будет иметь положительное значение, зависящее только от температуры и давления. Так как это уравнение должно применяться только к таким случаям, когда значение m_2 очень мало по сравнению с m_1, то отношение m_1/v можно считать постоянным при постоянных температуре и давлении. В этом случае можно написать

$$\mu_2 = A\ln\frac{Cm_2}{v}, \tag{216}$$

где C обозначает положительную величину, зависящую только от температуры и давления.

До сих пор мы рассматривали только такие изменения состава тела, когда изменяется отношение двух его компонентов. Но все аргументы нисколько не обесцениваются, если предположить, что состав тела может изменяться как-то иначе. В последнем случае величины A и C будут функциями не только температуры и давления, но также и тех величин, которые определяют состав вещества, из которого, наряду с S_2, состоит тело. Если количества лю-

бых компонентов, помимо S_2, очень малы (по сравнению с количествами других веществ), то представляется разумным предположить, что значение μ_2 и поэтому значения A и C будут примерно такими же, как если бы этих компонентов вообще не было.

Следовательно, если независимо изменяющимися компонентами любого тела являются $S_a, \ldots, S_g$ и $S_h, \ldots, S_k$, причем количества последних очень малы по сравнению с количествами первых и не могут принимать отрицательных значений, то мы можем приближенно представить значения потенциалов веществ $S_h, \ldots, S_k$ с помощью следующих уравнений (точность которых, разумеется, ограничена сделанными выше допущениями):

$$\mu_h = A_h \ln \frac{C_h m_h}{v}, \qquad (217)$$

. . . .

$$\mu_k = A_k \ln \frac{C_k m_k}{v}, \qquad (218)$$

где A_h, C_h, . . ., A_k, C_k обозначают функции температуры, давления и отношений величин $m_a, \ldots, m_g$.

Ниже, когда мы перейдем к рассмотрению свойств газов, мы увидим, что эти уравнения можно подтвердить экспериментально для очень широкого класса газов. Таким образом, у нас есть серьезные основания думать, что они выражают общий закон в отношении предельных значений потенциалов [29].

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ, ОТНОСЯЩИХСЯ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ СТРОЕНИЮ ТЕЛ

Нередко случается, что число [непосредственно участвующих в реакции] ближайших компонентов [[21]], которые необходимо считать независимо меняющимися, превышает число компонентов тела, которых было бы достаточно для того, чтобы охарактеризовать его элементарный состав. Таков, например, случай, уже отмеченный на с. 69, когда рассматривается смесь водяного пара и свободных водорода и кислорода при обычной температуре. Этот случай можно рассмотреть, считая, что в газовой массе существует три сорта молекул — водород, кислород и их соединение друг с другом. В других случаях, которые в принципе ничем не отличаются, мы предполагаем, что имеется большее число различных сортов молекул, отличающихся по составу, и соотношения между ними могут быть более сложными. Некоторые случаи можно понять, основываясь на наличии молекул, которые отличают-

[29] Читателю нетрудно будет заметить, что если бы мы могли принять универсальность этого закона, то формулировка условий, необходимых для равновесия между различными соприкасающимися массами, значительно упростилась бы. Действительно, так как потенциал вещества, которое является только *возможным* компонентом (см. с. 69), всегда имел бы значение $-\infty$, то не был бы возможен случай, когда потенциал любого вещества имел бы большее значение в такой массе, в которой это вещество является только возможным компонентом, чем в другой массе, в которой это вещество — действительный компонент. При этом условия (22) и (51) могли бы быть написаны со знаком равенства, включая сюда и случай возможных компонентов.

ся только количеством содержащегося в них вещества, но ни родом вещества и ни соотношением различных родов. В еще одной разновидности случаев могут быть разные сорта молекул, которые не отличаются друг от друга ни родом содержащегося в них вещества, ни его количеством, но способом, которым они построены. В перечисленных случаях существенно то, что определенное число молекул некоторого сорта или сортов должно быть эквивалентно определенному числу молекул другого сорта или сортов в отношении разновидности и количества вещества, которое они вместе содержат. И все-таки первые молекулы никогда не превращаются во вторые внутри рассматриваемого тела, а вторые — в первые, как бы ни менялось соотношение числа молекул разных сортов, или состав тела в каком-либо другом отношении, или его термодинамическое состояние, определяемое температурой и давлением или какими-нибудь другими двумя подходящими переменными, при условии, может быть, что эти изменения не выходят за некоторые пределы. Так, в приведенном выше примере температура не должна подниматься выше определенного значения, иначе молекулы водорода и кислорода могут превратиться в молекулы воды [25].

Различия в телах, обусловленные различием строения составляющих их молекул, могут непрерывно изменяться для тел, содержащих одно и то же вещество и находящихся в одинаковых термодинамических состояниях, определяемых, например, давлением и температурой, по мере того, как меняется число молекул разных сортов. Эти различия, таким образом, отличаются от тех, которые зависят от способа, каким молекулы объединяются в массы ощутимого размера. Последние различия не приводят к увеличению числа переменных в фундаментальном уравнении, но они могут приводить к разным значениям, которые иногда может принимать функция для одного и того же набора значений независимых переменных. Например, мы можем получить несколько различных значений ζ для одних и тех же значений t, p, m_1, m_2, . . ., m_n, причем одно из них будет, по-видимому, соответствовать газу, другое — жидкости, третье — аморфному твердому телу, а остальные — разным типам кристаллов. Все эти значения ζ постоянны при постоянных значениях указанных выше независимых переменных.

Следует, однако, заметить, что когда различия в строении молекул полностью определяются количествами различных родов вещества в теле, причем термодинамическое состояние тела определяется двумя переменными, то эти различия не приводят к возрастанию числа переменных в фундаментальном уравнении. Например, если мы будем повышать температуру только что рассмотренной смеси водяного пара со свободными водородом и кислородом до точки, в которой число молекул различных сортов полностью определяется температурой, давлением и полным количеством присутствующих водорода и кислорода, то фундаментальное уравнение для такой массы будет содержать только четыре независимых переменных, которыми могут быть только что упомянутые четыре величины. То обстоятельство, что некоторая часть имеющегося вещества присутствует в виде водяного пара, будет, разумеется, одним из фактов, которые определяют характер соотношения между ζ и независимыми переменными. Именно эта связь и выражается фундаментальным уравнением.

Но когда количества разных сортов молекул *не* определяются температурой, давлением и количествами различных родов вещества в теле, определяемыми анализом элементарного состава тела, т. е. в первом из рассмотренных случаев, компоненты, потенциалы которых или количества входят в фундаментальное уравнение, должны быть такими, которые определяются анализом непосредственного состава тела. Поэтому все изменения, которые могут происходить в теле, состоят из изменений количеств этих компонентов и двух вариаций, относящихся к термодинамическому состоянию тела [30]. Такие случаи не представляют особых трудностей. В самом деле, с точки зрения определенного класса экспериментов в физических и химических свойствах этих тел нет ничего такого, что отличает эти случаи от тех, когда непосредственно наблюдаемые компоненты не способны к дальнейшим разложениям или превращениям. Все же среди разных фаз исследуемых разновидностей вещества, которые соответствуют различным наборам значений переменных, удовлетворяющих фундаментальному уравнению, имеется определенный класс фаз, который заслуживает особого внимания. Это фазы, в которых энтропия имеет максимальное значение для одного и того же вещества, выявленного анализом элементарного состава тела и при фиксированных энергии и объеме. Для большей определенности обозначим непосредственно наблюдаемые компоненты $S_1, \ldots, S_n$, а элементарные компоненты $S_a, \ldots, S_h$, и пусть $m_1, \ldots, m_n$ обозначают количества первых, а $m_a, \ldots$ $\ldots, m_h$ — количества последних. Очевидно, что $m_a, \ldots, m_h$ являются однородными функциями первой степени от переменных $m_1, \ldots, m_n$ и что соотношения между веществами $S_1, \ldots, S_n$ можно выразить однородными уравнениями первой степени для единичных количеств этих веществ. Число этих уравнений равно разности между числом непосредственно наблюдаемых и элементарных компонентов. Рассматриваемые фазы таковы, что для них η имеет максимум при постоянных значениях ε, v, $m_a, \ldots, m_h$, или же, другими словами, таковы, что для них ε минимально при постоянных значениях η, v, $m_a, \ldots, m_h$ или минимально при постоянных значениях t, p, $m_a, \ldots, m_h$. Фазы, удовлетворяющие этому условию, можно легко определить, если известно фундаментальное уравнение (которое содержит величины $m_1, \ldots, m_n$ или $\mu_1, \ldots, \mu_n$). Действительно, как легко видеть, мы можем получить условия, определяющие эти фазы, подставляя $\mu_1, \ldots$ $\ldots, \mu_n$ вместо букв, обозначающих единичные количества соответствующих веществ, в уравнения, которые выражают эквивалентность между этими единичными количествами при анализе элементарного состава тела.

По отношению к изменениям рассматриваемого типа эти фазы можно назвать фазами рассеянной энергии. То, что подобный термин употреблялся ранее применительно к изменениям другого типа, но совершенно в таком же смысле, не должно приводить к недоразумениям.

Для этих фаз характерно то, что нельзя изменить значения $m_1, \ldots, m_n$

[30] Термины «непосредственный» или «элементарный» не следует непременно понимать в абсолютном смысле. Все, что сказано здесь и в следующих абзацах, можно применить ко многим случаям, когда компоненты удобно считать или непосредственно наблюдаемыми, или элементарными, хотя они являются таковыми лишь в относительном смысле.

в любой реальной массе, находящейся в такой фазе, при условии неизменности объема данной массы и составляющего ее вещества, не уменьшая при этом энергию или не увеличивая энтропию некоторой другой системы. Следовательно, если масса велика, то ее равновесие может быть лишь слегка нарушено воздействием любого малого тела, или единичной электрической искрой, или любой другой причиной, которая никоим образом не пропорциональна производимому эффекту. Но если соотношение непосредственно наблюдаемых компонентов массы, а также ее температура и давление таковы, что фаза рассеянной энергии не образуется, то в результате соприкосновения с очень малым телом могут произойти большие изменения в состоянии массы. Действительно, вполне возможно, что изменения, вызванные таким соприкосновением, могут прекратиться только тогда, когда будет достигнута фаза рассеянной энергии. Такой эффект может возникнуть в жидкой массе при соприкосновении с другой жидкостью, содержащей молекулы всех родов, которые встречаются и в первой жидкости (или, по крайней мере, всевозможные молекулы, которые содержат то же вещество, какое присутствует также в молекулах других сортов), но отличается от первой жидкости тем, что количества различных родов молекул полностью определяются элементарным составом жидкости, ее температурой и давлением. Или, если отвлечься от молекулярного состояния жидкости, рассматриваемый результат, несомненно, достигается соприкосновением с другой жидкостью, которая поглощает все непосредственно наблюдаемые компоненты первой жидкости $S_1, \ldots, S_n$ (или всевозможные компоненты, которые связаны соотношениями эквивалентности с точки зрения анализа химических элементов), независимо один от другого и без пассивных сопротивлений. При этом для второй жидкости фаза полностью определяется температурой, давлением жидкости и ее молекулярным составом (по крайней мере в отношении только что упомянутых веществ). Под поглощением веществ $S_1, \ldots, S_n$ независимым образом и без пассивных сопротивлений подразумевается, что если поглощающее тело находится в равновесии с другим, содержащим эти вещества, то должно быть возможно посредством *бесконечно малых* изменений в этих телах вызвать обмен всеми этими веществами в обоих направлениях и независимо друг от друга. Из предыдущего утверждения, разумеется, может быть сделано исключение для случаев, когда рассматриваемый результат предотвращается возникновением некоторых изменений другого рода. Другими словами, предполагается, что два указанных тела могут оставаться в соприкосновении, сохраняя упомянутые свойства.

По отношению к действиям, которые мы рассматриваем, применяется термин *катализ*. Если некоторое тело обладает свойством переводить другое тело без каких-либо ограничений на отношение масс обоих тел в фазу рассеянной энергии относительно молекулярных изменений определенного типа, то это тело можно назвать *идеальным каталитическим агентом* по отношению ко второму телу и типу рассматриваемых молекулярных изменений.

Вполне вероятно, что в некоторых случаях, когда в гомогенных телах происходят медленные молекулярные изменения, масса, в которой температура и давление поддерживаются постоянными, в конце концов достигнет

состояния равновесия, которое полностью определяется ее температурой, давлением и количествами элементарных компонентов. При этом различные промежуточные состояния, через которые проходит масса (эти состояния, очевидно, не полностью задаются только что указанными величинами), могут быть полностью определены количествами некоторых непосредственно участвующих компонентов, а также температурой и давлением, а вещество массы может быть переведено посредством почти обратимого процесса из устойчивых состояний в эти различные промежуточные состояния. В таких случаях мы можем вывести фундаментальное уравнение, охватывающее все возможные фазы, как промежуточные, так и устойчивые. Мы можем также построить фундаментальное уравнение, имеющее иной смысл и содержащее меньшее число независимых переменных. Такое фундаментальное уравнение относится только к конечным равновесным фазам. Последние представляют собой фазы рассеянной энергии (по отношению к молекулярным изменениям), и если известен более общий вид фундаментального уравнения, то из него нетрудно вывести фундаментальное уравнение для одних только равновесных фаз.

Поскольку эти теоретически рассмотренные соотношения не зависят от скорости молекулярных изменений, то естественно возникает вопрос, могут ли иметь теоретическое значение случаи, когда невозможно различить промежуточные фазы. Если так, то обсуждение предмета с этой точки зрения может помочь в подобных случаях найти вид фундаментального уравнения в зависимости от элементарных компонентов, а это единственное уравнение, которое требуется для описания всех свойств тел, доступных экспериментальной проверке. Таким образом, если фаза тела полностью определяется количествами n независимо изменяющихся компонентов, а также температурой и давлением и у нас есть основания предполагать, что тело состоит из большего числа n' непосредственно наблюдаемых компонентов, которые поэтому не являются независимыми переменными (при постоянных температуре и давлении), то представляется вполне возможным, что фундаментальное уравнение для тела может иметь тот же вид, что и уравнение для фаз рассеянной энергии для аналогичных соединений, состоящих из n' непосредственно наблюдаемых и n элементарных компонентов. В этих соединениях непосредственно наблюдаемые компоненты могут претерпевать независимые изменения (без изменений температуры или давления). Если окажется, что дело обстоит именно так, то этот факт будет интересен, поскольку он предоставляет сведения о непосредственном составе тела.

По-видимому, такие соображения особенно удобно применить к самому обычному случаю, когда при определенных температурах и давлениях, считающихся постоянными, количества известных непосредственно взаимодействующих компонентов массы могут претерпевать независимые изменения, а все фазы, получающиеся в результате таких изменений, неизменны по своей природе. При других же температурах и давлениях, которые тоже считаются постоянными, количества этих непосредственно наблюдаемых компонентов не могут претерпевать независимые изменения, и фазу можно полностью определить по количествам элементарных компонентов совместно с температурой и давлением. При некоторых промежуточных температурах

и давлениях возможно состояние промежуточного характера по отношению к независимости непосредственно контактирующих компонентов. В этом состоянии количества непосредственно участвующих компонентов являются независимыми переменными, если рассматривать все фазы: и существенно промежуточные, и неизменные. Но эти же количества уже не будут независимыми переменными, если рассматривать только неизменные фазы. Нет оснований думать, что переход тела в состоянии рассеянной энергии от одного к другому из трех упомянутых состояний обязательно связан с каким-либо изменением состояния скачком. Переход границы, которая отделяет одно из этих состояний от другого, не приводит поэтому к какому-либо изменению скачком значений любой из величин, перечисленных в (99)—(103) на с. 92—93, если считается, что $m_1, m_2, \ldots, m_n, \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_n$ всегда относятся к элементарным компонентам тела. Поэтому если мы полагаем, что при упомянутых выше различных состояниях массам соответствуют разные фундаментальные уравнения (которые, как можно предположить, принадлежат одному из пяти типов, описанных на с. 92—93), то на границах, разделяющих эти состояния, в таких уравнениях будут совпадать не только значения всех переменных, входящих в уравнения, но также и значения всех частных производных первого порядка, содержащих эти переменные. Мы можем проиллюстрировать эти соотношения, полагая, что для массы, в которой количества элементарных компонентов постоянны, значения t, p и ζ изображены на осях декартовой системы координат. Там, где непосредственно наблюдаемый состав такой массы не определяется значениями t и p, значение ζ также не будет определяться этими переменными. При этом точки, изображающие связанные друг с другом значения t, p и ζ, образуют объемную фигуру. Эта фигура ограничена в направлении, противоположном тому, в котором отмеряется ζ, поверхностью, которая изображает фазы рассеянной энергии. В некоторой части фигуры все фазы, изображаемые таким способом, могут быть неизменными, в другой части такими могут быть только фазы, находящиеся на граничной поверхности, в третьей же части вообще может не быть объемной фигуры (для любых фаз, существование которых можно доказать экспериментально), а только поверхность. Эта поверхность вместе с граничными поверхностями, изображающими фазы рассеянной энергии, образует в упомянутых выше частях фигуры непрерывный листок. Этот листок не имеет разрывов в направлениях, нормальных к его поверхности, на границах, которые разделяют разные части упомянутой ранее фигуры. (Конечно, могут существовать различные листы, изображающие жидкое и газообразное состояния и т. д., но если ограничиться рассмотрением одного из таких состояний, то ситуация будет именно такой, как только что рассмотренная.)

В дальнейшем при обсуждении фундаментальных уравнений для газов мы встретимся с примером вывода фундаментального уравнения для фаз рассеянной энергии (по отношению к молекулярным изменениям, от которых зависит непосредственно наблюдаемый состав тела) из фундаментального уравнения более общего вида.

УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАСС ПОД ДЕЙСТВИЕМ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ [26]

Будем теперь искать условия равновесия для массы, состоящей из различных веществ и находящейся под действием силы тяжести. Удобно предположить, что масса заключена в неподвижную оболочку, непроницаемую для вещества и тепла. Во всех других отношениях, за исключением действия силы тяжести, выполняются те же предположения, что и на с. 67—68. Энергия массы теперь будет состоять из двух частей, одна из которых зависит от внутренней природы и состояния массы, а другая — от ее положения в пространстве. Пусть Dm обозначает элемент массы, $D\varepsilon$ — внутреннюю энергию этого элемента, h — его высоту над заданной горизонтальной плоскостью, а g — силу тяжести. Тогда полная энергия массы (если нет видимого движения) выражается формулой

$$\int D\varepsilon + \int ghDm, \tag{219}$$

в которой интегрирование распространяется на все элементы массы. Общее условие равновесия имеет вид

$$\delta \int D\varepsilon + \delta \int ghDm \geqslant 0, \tag{220}$$

причем вариации подчиняются определенным дополнительным условиям. Эти условия должны выражать следующие требования: энтропия всей массы постоянна; поверхность, ограничивающая всю массу, не изменяется; полное количество каждого из компонентов постоянно. Предположим, что никаких других дополнительных условий нет и что независимо изменяющиеся компоненты одни и те же для всей массы. Ограничимся вначале обсуждением условий равновесия относительно изменений, которые можно выразить бесконечно малыми вариациями величин, определяющих начальное состояние массы, и не будем учитывать возможность образования в любой точке бесконечно малых масс, которые полностью отличаются от масс, первоначально находившихся вблизи того же места.

Пусть $D\eta$, Dv, Dm_1, . . ., Dm_n обозначают энтропию элемента Dm, его объем и количества содержащихся в нем различных компонентов. Тогда

$$Dm = Dm_1 + \ldots + Dm_n \tag{221}$$

и

$$\delta Dm = \delta Dm_1 + \ldots + \delta Dm_n. \tag{222}$$

Кроме того, согласно уравнению (12)

$$\delta D\varepsilon = t\delta D\eta - p\delta Dv + \mu_1 \delta Dm_1 + \ldots + \mu_n \delta Dm_n. \tag{223}$$

При помощи этих уравнений общее условие равновесия можно привести к виду

$$\int t\delta D\eta - \int p\delta Dv + \int \mu_1 \delta Dm_1 + \ldots + \int \mu_n \delta Dm_n + \int g\delta hDm + \\ + \int gh\delta Dm_1 + \ldots + \int gh\delta Dm_n \geqslant 0. \tag{224}$$

Следует заметить, что различные дополнительные условия влияют на различные части этого общего условия равновесия. Поэтому мы имеем независимо

$$\int t\delta D\eta \geqslant 0, \qquad \text{если} \qquad \int \delta D\eta = 0; \tag{225}$$

$$-\int p\delta Dv + \int g\delta hDm \geqslant 0, \tag{226}$$

если поверхность, ограничивающая массу, неизменна;

$$\begin{aligned} &\int \mu_1\delta Dm_1 + \int gh\delta Dm_1 \geqslant 0, \qquad \text{если} \qquad \int \delta Dm_1 = 0; \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &\int \mu_n\delta Dm_n + \int gh\delta Dm_n \geqslant 0, \qquad \text{если} \qquad \int \delta Dm_n = 0. \end{aligned} \tag{227}$$

Из (225) можно получить условие термического равновесия

$$t = \text{const}. \tag{228}$$

Условие (226) является, очевидно, обычным условием механического равновесия, и его можно преобразовать любым из принятых методов. Мы можем, например, применить эту формулу к такому движению, которое происходит вдоль бесконечно узкой трубки, ограниченной с обоих концов внешней поверхностью массы. Во всех остальных отношениях форма трубки произвольна. Если обозначить через m массу, заключенную между одним из концов трубки и произвольным поперечным сечением, положение которого является переменным, а через v — объем этой массы, то условие (226) примет вид

$$-\int p\delta dv + \int g\delta hdm \geqslant 0, \tag{229}$$

где интегрирование распространяется на все содержимое трубки. Так как на концах трубки никакое движение невозможно, то

$$\int \rho\delta dv + \int \delta vdp = \int d\,(p\delta v) = 0. \tag{230}$$

Далее, если обозначить плотность жидкости через γ, то

$$\int g\delta h\,dm = \int g\frac{dh}{dv}\,\delta v\gamma\,dv = \int g\gamma\delta v\,dh. \tag{231}$$

С помощью этих уравнений условие (229) можно привести к виду

$$\int \delta v\,(dp + g\gamma dh) \geqslant 0. \tag{232}$$

Так как величина δv произвольна, то отсюда следует

$$dp = -g\gamma dh. \tag{233}$$

Уравнение (233) справедливо в любой точке трубки, причем дифференциалы в нем берутся с учетом направления трубки в этой точке. Поскольку форма трубки неопределенна, то уравнение (233) должно быть применимо для всей массы без всяких ограничений. Очевидно, оно требует, чтобы давление было функцией только высоты и чтобы плотность была равна первой производной этой функции, деленной на $-g$.

Условия (227) описывают все, что связано с химическим равновесием. Для удовлетворения этим условиям необходимо и достаточно, чтобы

$$\mu_1 + gh = \text{const},$$
$$\ldots\ldots\ldots$$
$$\mu_n + gh = \text{const}. \qquad (234)$$

Выражения $\mu_1, \ldots, \mu_n$ обозначают величины, которые мы назвали потенциалами различных компонентов и которые полностью определяются в любой точке массы природой и состоянием массы вблизи этой точки. Мы можем избежать всякой путаницы между этими величинами и потенциалом силы тяжести, если будем называть первые в случае необходимости *внутренними* потенциалами. Тогда соотношения, выражаемые уравнениями (234), можно сформулировать следующим образом.

Если жидкая масса находится в равновесии под действием сил тяжести и содержит во всех своих частях одни и те же независимо изменяющиеся компоненты, то внутренние потенциалы для каждого компонента постоянны на любом заданном уровне и равномерно уменьшаются с увеличением высоты. При этом разность значений внутреннего потенциала для каждого компонента на двух различных уровнях равна работе, совершаемой силой тяжести, когда единичная масса вещества падает с верхнего уровня на нижний.

Условия, выражаемые уравнениями (228), (233), (234), необходимы и достаточны для равновесия. Исключение составляет тот случай, когда могут образовываться массы, которые даже приблизительно не тождественны по фазе с любыми массами, ранее существующими в окрестности точек, где могут образовываться новые массы. Возможность такого образования в любой точке, очевидно, не зависит от действия силы тяжести, а полностью определяется фазой или фазами вещества вблизи этой точки. Условия равновесия в этом отношении обсуждались на с. 79—84.

Однако уравнения (228), (233) и (234) не вполне независимы. Действительно, в случае любой массы, в которой нет поверхностей разрыва (т. е. поверхностей, которые разделяют элементы массы, находящиеся в разных фазах), одно из этих уравнений будет следствием других. Так, при помощи (228) и (234) из уравнения (97), применимого для любых непрерывных изменений фазы, мы можем получить следующее уравнение:

$$vdp = -g\,(m_1 + \ldots + m_n)\,dh \qquad (235)$$

или

$$dp = -\,g\gamma dh, \qquad (236)$$

справедливое для любой массы, для которой выполняются уравнения (228) и (234) и у которой нет поверхностей разрыва. Но условие равновесия, выражаемое уравнением (233), не делает исключений для случаев, когда имеются поверхности разрыва. Поэтому для любой массы, в которой имеются такие поверхности, для равновесия будет необходимо в дополнение к соотношениям, выражаемым уравнениями (228) и (234), чтобы на этих поверхностях не было скачков давления.

Эта избыточность найденных частных условий равновесия, когда они применяются к массе, фаза которой всюду непрерывна, обусловлена тем фактом, что мы считали размер и положение выбранных элементов объема переменными, тогда как вещество, первоначально содержащееся в этих элементах, вовсе не предполагалось связанным с ними. Очевидно, невозможно определить элементы объема таким образом, чтобы они всегда содержали одно и то же вещество, поскольку разные компоненты могут перемещаться в различных направлениях при изменении состояния системы. Поэтому мы обязаны предположить, что вещество, заключенное в элементах объема, может изменяться, и можно считать эти элементы фиксированными в пространстве. Если в данной массе нет поверхностей разрыва, то такая схема является простейшей. Если же имеются какие-либо поверхности разрыва, то состояние данной массы может меняться не только в результате бесконечно малого изменения фазы в фиксированном элементе объема, но также и вследствие перемещения поверхностей разрыва. Поэтому к общему условию равновесия необходимо добавить слагаемые, которые связаны с происходящими скачком изменениями в элементах объема, включающих эти поверхности,— необходимость, которой можно избежать, считая эти элементы подвижными, так как в этом случае можно полагать, что каждый элемент всегда остается с одной и той же стороны от поверхности разрыва.

Метод решения предыдущей задачи, когда элементы объема считаются фиксированными

Представляет интерес подробно рассмотреть, как можно получить частные условия равновесия, если считать положения и размеры элементов объема фиксированными и принять во внимание возможность как конечных, так и бесконечно малых изменений фазы в каждом элементе объема. Если использовать значок Δ для обозначения разностей, обусловленных такими конечными изменениями фазы, то вариацию внутренней энергии всей массы можно представить в виде

$$\int \delta D\varepsilon + \int \Delta D\varepsilon, \tag{237}$$

где первый интеграл распространяется на все элементы, изменение которых бесконечно мало, а второй интеграл — на те, которые испытывают конечное изменение. Мы *имеем право* считать, что оба интегрирования распространяются на всю массу, но значения интегралов равны нулю всюду, за исключением упомянутых частей.

Если мы не хотим ограничиваться рассмотрением настолько малых масс, что сила тяжести может считаться постоянной по направлению и величине, то, обозначив через Y потенциал силы тяжести, вариацию той части энергии, которая связана с тяготением, можно записать в виде

$$-\int Y\delta Dm - \int Y\Delta Dm. \tag{238}$$

Тогда для общего условия равновесия будем иметь

$$\int \delta D\varepsilon + \int \Delta D\varepsilon - \int Y\delta Dm - \int Y\Delta Dm \geqslant 0, \tag{239}$$

а дополнительные условия выглядят следующим образом:

$$\int \delta D\eta + \int \Delta D\eta = 0, \tag{240}$$

$$\left.\begin{aligned} &\int \delta Dm_1 + \int \Delta Dm_1 = 0, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\int \delta Dm_n + \int \Delta Dm_n = 0. \end{aligned}\right\} \tag{241}$$

Можно получить условие равновесия, которое не зависит от этих дополнительных условий, вычитая из условия (239) уравнения (240) и (241), умноженные каждое на неопределенный постоянный множитель. Если обозначить эти неопределенные константы через T, M_1, . . ., M_n, то после группировки слагаемых получим

$$\int \delta D\varepsilon - Y\delta Dm - T\delta D\eta - M_1\delta Dm_1 - \ldots - M_n\delta Dm_n + \\ + \int \Delta D\varepsilon - Y\Delta Dm - T\Delta D\eta - M_1\Delta Dm_1 - \ldots - M_n\Delta Dm_n \geqslant 0. \tag{242}$$

В этом условии обе вариации, как бесконечно малая, так и конечная, не зависят от дополнительных условий (240) и (241) и подчинены только тому ограничению, что меняющиеся величины $D\varepsilon$, $D\eta$, Dm_1, . . ., Dm_n для каждого элемента объема определяются некоторым изменением фазы. Но поскольку мы не предполагаем, что один и тот же элемент испытывает и конечное, и бесконечно малое изменение фазы, то должны выполняться условия

$$\delta D\varepsilon - Y\delta Dm - T\delta D\eta - M_1\delta Dm_1 - \ldots - M_n\delta Dm_n \geqslant 0 \tag{243}$$

и

$$\Delta D\varepsilon - Y\Delta Dm - T\Delta D\eta - M_1\Delta Dm_1 - \ldots - M_n\Delta Dm_n \geqslant 0. \tag{244}$$

С помощью уравнения (12), а также в силу необходимого соотношения (222) первое из этих условий приводится к виду

$$(t - T)\,\delta D\eta + (\mu_1 - Y - M_1)\,\delta Dm_1 + \ldots + (\mu_n - Y - M_n)\,\delta Dm_n \geqslant 0, \tag{245}$$

для чего необходимо и достаточно, чтобы [31]

$$t = T, \tag{246}$$

$$\left.\begin{aligned} &\mu_1 - Y = M_1, \\ &\cdots\cdots\cdots \\ &\mu_n - Y = M_n. \end{aligned}\right\} \tag{247}$$

Условие (244) можно свести к виду

$$\Delta D\varepsilon - T\Delta D\eta - (Y + M_1)\,\Delta Dm_1 - \ldots - (Y + M_n)\,\Delta Dm_n \geqslant 0, \tag{248}$$

[31] Здесь предполагается, что потенциал силы тяжести определен обычным способом. Но если определить его так, чтобы он *уменьшался* при падении тела, то вместо знака — в этих уравнениях был бы знак +, т. е. для каждого компонента сумма гравитационного и внутреннего потенциалов была бы постоянна по всей массе.

откуда согласно (246) и (247) получаем

$$\Delta D\varepsilon - t\Delta D\eta - \mu_1 \Delta Dm_1 - \ldots - \mu_n \Delta Dm_n \geqslant 0. \qquad (249)$$

Если значения, полученные после изменения фазы, отмечать штрихами, то это условие можно записать так:

$$\begin{gathered} D\varepsilon' - tD\eta' - \mu_1 Dm_1' - \ldots - \mu_n Dm_n' - \\ - D\varepsilon + tD\eta + \mu_1 Dm_1 + \ldots + \mu_n Dm_n \geqslant 0. \end{gathered} \qquad (250)$$

Условие (250) с помощью (93) приводится к следующему:

$$D\varepsilon' - tD\eta' - \mu_1 Dm_1' - \ldots - \mu_n Dm_n' + pDv \geqslant 0. \qquad (251)$$

Если элемент объема Dv примыкает к поверхности разрыва, то предположим, что $D\varepsilon'$, $D\eta'$, Dm_1', ..., Dm_n' определяются (для одного и того же элемента объема) фазой, находящейся по другую сторону поверхности разрыва. Так как t, μ_1, ..., μ_n на обеих сторонах этой поверхности имеют одинаковые значения, то условие равновесия с помощью (93) можно свести к следующему:

$$-p'Dv + pDv \geqslant 0, \qquad (252)$$

т. е. давление с одной стороны поверхности разрыва не должно быть больше, чем с другой.

В более общем смысле уравнение (251) выражает условие равновесия относительно возможности изменений фазы скачком в любой точке. Поскольку $Dv' = Dv$, это условие можно также написать в виде

$$D\varepsilon' - tD\eta' + pDv - \mu_1 Dm_1' - \ldots - \mu_n Dm_n' \geqslant 0, \qquad (253)$$

что должно быть верно, когда t, p, μ_1, ..., μ_n принимают значения, определяемые любой точкой массы, а $D\varepsilon'$, $D\eta'$, Dv', Dm_1', ..., Dm_n' имеют значения, определяемые любой возможной фазой веществ, из которых состоит масса. Однако использование этого условия сопряжено с ограничениями, рассмотренными на с. 79—84. Можно легко показать (см. с. 108), что для постоянных значений t, μ_1, ..., μ_n и Dv' левая часть (253) будет принимать наименьшее возможное значение, когда $D\varepsilon'$, $D\eta'$, Dm_1', ..., Dm_n' определяются фазой, температура которой равна t', а потенциалы принимают значения μ_1, ..., μ_n. Поэтому достаточно рассмотреть условие применительно к таким фазам, причем в этом случае с помощью (93) оно сводится к

$$p - p' \geqslant 0. \qquad (254)$$

Это означает, что давление в любой точке должно быть не меньше, чем давление любой фазы, содержащей те же компоненты, для которой температура и потенциалы имеют те же значения, что и в этой точке. Это условие можно сформулировать также, говоря, что давление должно быть не меньше, чем совместимое с уравнениями (246), (247). Этого условия вместе с упомянутыми уравнениями всегда достаточно для равновесия. Когда же это условие не удовлетворяется, а равновесие все же существует, то оно будет, по крайней мере практически, неустойчивым.

Следовательно, фаза в любой точке жидкой массы, которая находится в устойчивом равновесии под действием силы тяжести (независимо от того, обусловлена ли эта сила внешними телами или самой массой) и которая содержит всюду одни и те же независимо изменяющиеся компоненты, полностью определяется фазой в любой другой точке и разностью значений гравитационного потенциала для этих двух точек.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ [27]

Для постоянного количества совершенного или идеального газа произведение объема на давление пропорционально температуре, а изменения энергии пропорциональны изменениям температуры. Для единицы [массы] такого газа можно написать

$$pv = at, \qquad d\varepsilon = c\,dt,$$

где a и c — постоянные. Путем интегрирования получаем уравнение

$$\varepsilon = ct + E,$$

где E также обозначает константу. Если с помощью этих уравнений исключить t и p из (11), то получим

$$d\varepsilon = \frac{\varepsilon - E}{c}\,d\eta - \frac{a}{v}\,\frac{\varepsilon - E}{c}\,dv$$

или

$$c\frac{d\varepsilon}{\varepsilon - E} = d\eta - a\frac{dv}{v}\,.$$

Интеграл этого уравнения можно записать в виде

$$c\ln\frac{\varepsilon - E}{c} = \eta - a\ln v - H,$$

где H представляет собой четвертую постоянную. Можно считать, что E обозначает энергию единичного количества газа при $t = 0$; H — его энтропию при $t = 1$ и $v = 1$; a — его давление при тех же условиях или его объем при $t = 1$ и $p = 1$; c — теплоемкость этого количества газа при постоянном объеме. Область применимости этого уравнения можно распространить на любое количество газа, не изменяя значений всех констант, если подставить ε/m, η/m, v/m вместо ε, η, v соответственно. В результате такой подстановки получим

$$c\ln\frac{\varepsilon - Em}{cm} = \frac{\eta}{m} - H + a\ln\frac{m}{v}\,. \tag{255}$$

Это фундаментальное уравнение (см. с. 90—93) для идеального газа неизменного состава. Следует заметить, что если нет необходимости рассматривать свойства вещества, образующего газ которые проявляются в любом другом его состоянии или соединении, а нужны только свойства данного газа (в чистом состоянии), то мы можем без потери общности приписать E и H

нулевые или любые другие произвольные значения. Если же область наших исследований не столь ограничена, мы можем найти такие состояния вещества газа, для которых $\varepsilon = 0$ и $\eta = 0$ по отношению к некоторой другой форме существования этих веществ, или если вещество сложное, то можно определить состояния его компонентов, в которых $\varepsilon = 0$ и $\eta = 0$. Поэтому константы E и H в общем случае нельзя считать произвольными.

Из (255) с помощью дифференцирования получаем

$$\frac{c}{\varepsilon - Em}\, d\varepsilon = \frac{1}{m}\, d\eta - \frac{a}{v}\, dv + \left(\frac{cE}{\varepsilon - Em} + \frac{c+a}{m} - \frac{\eta}{m^2}\right) dm, \tag{256}$$

откуда в силу общего соотношения (86) имеем

$$t = \frac{\varepsilon - Em}{cm}, \tag{257}$$

$$p = a\,\frac{\varepsilon - Em}{cv}, \tag{258}$$

$$\mu = E + \frac{\varepsilon - Em}{cm^2}(cm + am - \eta). \tag{259}$$

Мы можем получить фундаментальное уравнение, связывающее ψ, t, v и m, из уравнений (87), (255) и (257). Исключая ε, имеем

$$\psi = Em + cmt - t\eta$$

и

$$c \ln t = \frac{\eta}{m} - H + a \ln \frac{m}{v},$$

а исключая η, получаем фундаментальное уравнение

$$\psi = Em + mt\left(c - H - c \ln t + a \ln \frac{m}{v}\right). \tag{260}$$

Дифференцируя это уравнение, находим

$$d\psi = -m\left(H + c \ln t + a \ln \frac{v}{m}\right) dt - \frac{amt}{v}\, dv + \left[E + t\left(c + a - H - c \ln t + a \ln \frac{m}{v}\right)\right] dm, \tag{261}$$

откуда согласно общему уравнению (88) следует

$$\eta = m\left(H + c \ln t + a \ln \frac{m}{v}\right), \tag{262}$$

$$p = \frac{amt}{v}, \tag{263}$$

$$\mu = E + t\left(c + a - H - c \ln t + a \ln \frac{m}{v}\right). \tag{264}$$

Из (260), используя (87) и (91), получаем

$$\zeta = Em + mt\left(c - H - c \ln t + a \ln \frac{m}{v}\right) + pv$$

и, исключив v с помощью (263), находим фундаментальное уравнение

$$\zeta = Em + mt\left[c + a - H - (c + a)\ln t + a\ln\frac{p}{a}\right]. \quad (265)$$

Дифференцируя его и сравнивая с (92), можно получить уравнения

$$\eta = m\left[H + (c + a)\ln t - a\ln\frac{p}{a}\right], \quad (266)$$

$$v = \frac{amt}{p}, \quad (267)$$

$$\mu = E + t\left[c + a - H - (c + a)\ln t + a\ln\frac{p}{a}\right]. \quad (268)$$

Последнее соотношение также является фундаментальным уравнением. Его можно записать в виде

$$\ln\frac{p}{a} = \frac{H - c - a}{a} + \frac{c + a}{a}\ln t + \frac{\mu - E}{at} \quad (269)$$

или, обозначая через e основание натуральной системы логарифмов,

$$p = a\exp\left(\frac{H - c - a}{a}\right)t^{(c+a)/a}\exp\left(\frac{\mu - E}{at}\right). \quad (270)$$

Так же легко можно найти фундаментальное уравнение, связывающее χ, η, p и m; оно имеет вид

$$(c + a)\ln\frac{\chi - Em}{(c + a)m} = \frac{\eta}{m} - H + a\ln\frac{p}{a} \quad (271)$$

и может быть разрешено относительно χ.

Любое из фундаментальных уравнений (255), (260), (265), (270) и (271), которые полностью эквивалентны друг другу, может рассматриваться как определяющее идеальный газ. Необходимо заметить, что большинство из этих уравнений можно записать более компактно, переобозначив константы. Например, в (270) можно использовать единственную константу вместо $a\exp[(H - c - a)/a]$; на другую постоянную можно заменить $(c + a)/a$. Уравнения были записаны в приведенном выше виде с той целью, чтобы с наибольшей ясностью продемонстрировать соотношения между постоянными, встречающимися в различных уравнениях. Сумма $c + a$ представляет собой удельную теплоемкость при постоянном давлении, что станет ясным, если продифференцировать (266), считая p и m постоянными [32].

---

[32] Мы легко можем получить уравнение, связывающее температуру и давление насыщенного пара, если известны фундаментальные уравнения вещества как в газообразном, так и в жидком или твердом состоянии. Если предположить, что плотность и удельную теплоемкость жидкости при постоянном давлении можно считать постоянными величинами (для таких умеренных давлений, которым подвергается жидкость, находящаяся в соприкосновении с паром), и обозначить эту удельную теплоемкость через k, а объем единицы [массы] жидкости через V, то для единичного количества жидкости получим

$$t\,d\eta = k\,dt,$$

откуда

$$\eta = k\ln t + H',$$

Все предыдущие фундаментальные уравнения применимы к газам *постоянного состава*, вещество которых полностью определяется единственной переменной (m). Мы можем получить соответствующие фундаментальные уравнения для смеси газов с изменяющимся соотношением составных частей с помощью следующих соображений.

где H' обозначает константу. Таким образом, из этого уравнения и из (97) вытекает

$$d\mu = -(k \ln t + H')dt + Vdp,$$

откуда

$$\mu = kt - kt \ln t - H't + Vp + E', \tag{A}$$

где E' обозначает другую константу. Это фундаментальное уравнение для вещества в жидком состоянии. Если (268) представляет собой фундаментальное уравнение для того же вещества в газообразном состоянии, то оба уравнения справедливы для сосуществующих жидкости и газа. Исключая μ, получаем

$$\ln \frac{p}{a} = \frac{H - H' - k - c - a}{a} - \frac{k - c - a}{a} \ln t - \frac{E - E'}{at} + \frac{V}{a} \frac{p}{t}.$$

Если пренебречь последним слагаемым, которое, очевидно, равно плотности пара, деленной на плотность жидкости, то можно написать

$$\ln p = A - B \ln t - \frac{C}{t},$$

где A, B и C — постоянные. Если сделать подобные предположения относительно вещества в твердом состоянии, то уравнение, связывающее давление и температуру в сосуществующих твердой и газообразной фазах, будет, разумеется, иметь точно такой же вид.

Подобное уравнение можно применить также к фазам идеального газа, которые сосуществуют с твердыми телами двух различных родов, один из которых может быть получен соединением газа с другим. Каждый из таких родов имеет неизменный состав, а также постоянные плотность и удельную теплоемкость. Для одного рода твердого тела можно в этом случае написать

$$\mu_1 = k't - k't \ln t - H't + V'p + E',$$

для другого

$$\mu_2 = k''t - k''t \ln t - H''t + V''p + E''$$

и для газа

$$\mu_3 = E + t\left(c + a - H - (c + a) \ln t + a \ln \frac{p}{a}\right).$$

Пусть теперь единица [массы] газа соединяется с количеством λ первого твердого тела с образованием $1 + \lambda$ второго. При этом для равновесия необходимо (см. с. 72—73), чтобы

$$\mu_3 + \lambda\mu_1 = (1 + \lambda)\mu_2.$$

Подставляя полученные выше значения μ_1, μ_2, μ_3, после приведения подобных членов и деления на at получаем

$$\ln \frac{p}{a} = A - B \ln t - \frac{c}{t} + D \frac{p}{t},$$

где

$$A = \frac{H + \lambda H' - (1 + \lambda) H'' - c - a - \lambda k' + (1 + \lambda) k''}{a},$$

$$B = \frac{(1 + \lambda) k'' - \lambda k' - c - a}{a},$$

$$C = \frac{E + \lambda E' - (1 + \lambda) E''}{a}, \quad D = \frac{(1 + \lambda) V'' - \lambda V'}{a}.$$

Существует правило, допускающее очень общую и во многих случаях очень точную экспериментальную проверку: если несколько жидких или твердых веществ, выделяющих различные газы или пары, находятся одновременно в равновесии со смесью этих газов (случай химического взаимодействия газов исключается), то давление газовой смеси равно сумме давлений газов, выделяемых различными, отдельно взятыми жидкими или твердыми веществами при этой же температуре. Тогда в любой из жидкостей или любом из твердых веществ потенциал того вещества, которое выделяется из них в виде газа, имеет почти одинаковые значения, когда жидкость или твердое вещество находится в равновесии со смесью газов и когда они пребывают в равновесии только со своим собственным газом. Разность давлений в этих двух случаях может привести к некоторому различию значений

Отсюда можно заключить, что для идеального газа, находящегося в равновесии с жидкостью, в которой он является независимо изменяющимся компонентом, можно использовать уравнение такого же вида при условии, что удельная теплоемкость и плотность жидкости полностью определяются ее составом. При этом, однако, следует считать, что буквы A, B, C и D обозначают величины, которые меняются в зависимости от состава жидкости. Чтобы более подробно рассмотреть этот случай, запишем для жидкости согласно (A)

$$\frac{\zeta}{m} = \mu = kt - kt \ln t - H't + Vp + E',$$

где k, H', V, E' обозначают величины, которые зависят только от состава жидкости. Следовательно, можно написать

$$\zeta = kt - kt \ln t - Ht + Vp + E,$$

где k, H, V и E представляют собой функции от m_1, m_2, . . . (т. е. от количеств отдельных компонентов жидкости). Отсюда при помощи (92) имеем

$$\mu_1 = \frac{\partial k}{\partial m_1} t - \frac{\partial k}{\partial m_1} t \ln t - \frac{\partial H}{\partial m_1} t + \frac{\partial V}{\partial m_1} p + \frac{\partial E}{\partial m_1}.$$

Если компонент, к которому относится этот потенциал, таков, что тоже образует газ, то с помощью (269) получим

$$\ln \frac{p}{a} = \frac{H - c - a}{a} + \frac{c - a}{a} \ln t + \frac{\mu_1 - E}{at}.$$

Исключая μ_1, получаем уравнение

$$\ln \frac{p}{a} = A - B \ln t - \frac{c}{t} + D \frac{p}{t},$$

где A, B, C и D обозначают величины, которые зависят только от состава жидкости, а именно

$$A = \frac{1}{a}\left(H - \frac{\partial H}{\partial m_1} - c - a + \frac{\partial k}{\partial m_1}\right), \quad B = \frac{1}{a}\left(\frac{\partial k}{\partial m_1} - c - a\right),$$

$$C = \frac{1}{a}\left(E - \frac{\partial E}{\partial m_1}\right), \quad D = \frac{1}{a} \frac{\partial V}{\partial m_1}.$$

Относительно некоторых из выведенных здесь уравнений читатель может сравнить: prof. *Kirchhoff*. Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure.— Ann. Phys., 1858, 104, S. 612 и d-r *Rankine*. On saturated vapors.—Phil. Mag., 1866, **31**, p. 199—201.

потенциала, однако это различие мало, как можно заключить из уравнения

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{t,m} = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)_{t,p,m}, \tag{272}$$

которое выводится из уравнения (92). В большинстве случаев каждая из жидкостей будет в некоторой степени поглощать газы, выделяемые другими жидкостями; но поскольку хорошо известно, что приведенное выше правило неприменимо к тем случаям, когда такое поглощение значительно, то мы примем, что влияние этого обстоятельства в тех ситуациях, с которыми нам предстоит иметь дело, имеет лишь второстепенное значение. Если пренебречь малыми различиями в значениях потенциалов, обусловленными указанными обстоятельствами, то приведенное выше правило можно сформулировать следующим образом.

Давление смеси различных газов равно сумме давлений этих газов, взятых по отдельности при той же температуре и с тем же значением потенциала [28].

Чтобы получить ясное представление о практическом значении выраженного таким образом закона для равновесия двух жидкостей со смесью выделяемых ими газов при условии, что ни одна из жидкостей не поглощает газ, выделяемый другой жидкостью, представим себе длинную трубку, закрытую с обоих концов и согнутую в форме буквы W. В каждом из нижних колен трубки находится одна из жидкостей, а над этими жидкостями — газы, которые они выделяют, т. е. различные газы в концах трубки и смесь газов посередине. Допустим, что вся система находится в равновесии, причем разность давлений газов уравновешивается столбами жидкостей соответствующей высоты. Из принципов, установленных на с. 146—152, очевидно, что потенциал любого газа будет иметь одинаковые значения в смеси и в отдельно взятом газе *на одном и том же уровне*. Поэтому согласно правилу в том виде, в котором оно было дано, давление в газовой смеси равно сумме давлений отдельно взятых газов *при условии, что все эти давления измеряются на одном и том же уровне*. В опытах, в которых было установлено это правило, рассматривались скорее газы вблизи поверхности жидкостей. И все же, хотя различия уровней этих поверхностей могут быть значительными, соответствующие разности давлений в столбах газа будут, несомненно, очень малы во всех случаях, когда применимы законы идеальных газов, т. е. когда не допускаются очень большие давления.

Если применить приведенный выше закон к смеси идеальных газов, различая числовыми индексами величины, относящиеся к разным газам, и обозначая через Σ_1 сумму всех подобных членов, различающихся числовыми индексами, то согласно (270) находим

$$p = \sum\nolimits_1 a_1 \exp\left(\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}\right) t^{(c_1+a_1)/a_1} \exp\left(\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}\right). \tag{273}$$

Будет правильным принять вначале это уравнение как фундаментальное и определяющее идеальную газовую смесь и впоследствии подтвердить пригодность такого определения свойствами, которые можно из него получить. В частности, необходимо показать, что если отношение компонентов опре-

деленной таким образом идеальной газовой смеси остается постоянным, то она обладает всеми свойствами, которые уже были приняты для идеального газа неизменного состава. Желательно также более строго и подробно рассмотреть равновесие такой газовой смеси с твердыми и жидкими веществами в соответствии с приведенным выше правилом.

Дифференцируя и сравнивая с (98), получаем

$$\frac{\eta}{v}=\sum\nolimits_1\left(\left(c_1+a_1-\frac{\mu_1-E_1}{t}\right)\exp\left(\frac{H_1-c_1-a_1}{a_1}\right)t^{\frac{c_1}{a_1}}\exp\left(\frac{\mu_1-E_1}{a_1 t}\right)\right), \qquad (274)$$

$$\frac{m_1}{v}=\exp\left(\frac{H_1-c_1-a_1}{a_1}\right)t^{\frac{c_1}{a_1}}\exp\left(\frac{\mu_1-E_1}{a_1 t}\right),$$

$$\frac{m_2}{v}=\exp\left(\frac{H_2-c_2-a_2}{a_2}\right)t^{\frac{c_2}{a_2}}\exp\left(\frac{\mu_2-E_2}{a_2 t}\right). \qquad (275)$$

. . . .

Уравнения (275) показывают, что присутствие других компонентов не влияет на соотношение между температурой, плотностью и потенциалом какого-либо компонента. Эти уравнения можно записать также следующим образом:

$$\mu_1=E_1+t\left(c_1+a_1-H_1-c_1\ln t+a_1\ln\frac{m_1}{v}\right), \qquad (276)$$

. . . .

Исключая μ_1, μ_2, ... с помощью (275) и (276) из (273) и (274), получаем

$$p=\sum\nolimits_1\frac{a_1 m_1 t}{v}, \qquad (277)$$

$$\eta=\sum\nolimits_1\left(m_1H_1+m_1c_1\ln t+m_1a_1\ln\frac{v}{m_1}\right). \qquad (278)$$

Уравнение (277) выражает уже известный принцип, что давление газовой смеси равно сумме давлений, которыми обладали бы компоненты этой смеси, если бы они находились по отдельности в том же объеме при той же температуре. Уравнение (278) выражает подобный принцип в отношении энтропии газовой смеси.

Из (276) и (277) нетрудно получить фундаментальное уравнение, связывающее ψ, t, v, m_1, m_2, ... Действительно, подставляя в (94) значения p, μ_1, μ_2, . . ., взятые из этих уравнений, получаем

$$\psi=\sum\nolimits_1\left(E_1m_1+m_1t\left(c_1-H_1-c_1\ln t+a_1\ln\frac{m_1}{v}\right)\right). \qquad (279)$$

Если считать пропорции различных компонентов неизменными, то это уравнение можно упростить, написав

m вместо $\Sigma_1 m$,

cm вместо $\Sigma_1 (c_1m_1)$,

am вместо $\Sigma_1 (a_1m_1)$,

$$Em \quad \text{вместо} \quad \Sigma_1 (E_1 m_1),$$

$$Hm - am \ln m \quad \text{вместо} \quad \Sigma_1 (H_1 m_1 - a_1 m_1 \ln m_1).$$

При этом значения c, a, E и H будут постоянными, а m будет обозначать полное количество газа. Поскольку уравнение приводится таким образом к виду (260), очевидно, что идеальная газовая смесь, определенная посредством (273) или (279), когда пропорции ее компонентов остаются неизменными, будет обладать всеми свойствами, которые мы приписываем идеальному газу с неизменным составом. Соотношения между удельными теплоемкостями газовой смеси при постоянном объеме и при постоянном давлении и удельными теплоемкостями ее компонентов выражаются уравнениями

$$c = \sum_1 \frac{m_1 c_1}{m} \tag{280}$$

и

$$c + a = \sum_1 \frac{m_1 (c_1 + a_1)}{m}. \tag{281}$$

Мы уже видели, что величины t, v, m_1, μ_1 принимают в газовой смеси такие же значения, какие возможны для отдельно взятого вещества G_1 (к которому относятся m_1 и μ_1). Если через p_1, η_1, ψ_1, ε_1, χ_1, ζ_1 обозначить соответствующие значения величин, которые, как видно из записи, определены для газа G_1, взятого отдельно, и распространить это обозначение на другие компоненты, то с помощью (273), (274) и (279) мы получим

$$p = \Sigma_1 p_1, \quad \eta = \Sigma_1 \eta_1, \quad \psi = \Sigma_1 \psi_1, \tag{282}$$

откуда согласно (87), (89) и (91)

$$\varepsilon = \Sigma_1 \varepsilon_1, \quad \chi = \Sigma_1 \chi_1, \quad \zeta_0 = \Sigma_1 \zeta_1. \tag{283}$$

Поэтому можно считать, что величины p, η, ψ, ε, χ, ζ, относящиеся к газовой смеси, состоят из частей, относящихся к отдельным компонентам таким образом, что между частями этих величин, приписываемыми любому из компонентов, а также количеством этого компонента, его потенциалом, температурой и объемом существуют такие же соотношения, как если бы этот компонент находился отдельно от других. Мы должны понимать закон Дальтона именно в таком смысле: каждый газ представляет собой как бы вакуум для любого другого газа.

Следует заметить, что эти соотношения будут согласованными и применимыми и для смеси газов, которые не являются идеальными, причем даже без каких-либо ограничений на термодинамические свойства отдельных газов [29]. Все эти соотношения являются следствием закона, согласно которому давление смеси разных газов равно сумме давлений различных газов, как бы существующих отдельно друг от друга при той же температуре и с тем же значением потенциала. Действительно, пусть p_1, η_1, ε_1, ψ_1, χ_1; p_2, ... относятся к разным газам, существующим отдельно друг от друга при тех же значениях объема, температуры и потенциала, как и в газовой смеси.

Если

$$p = \Sigma_1 p_1,$$

то

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mu_1}\right)_{t, \mu_2, \ldots, \mu_n} = \left(\frac{\partial p_1}{\partial \mu_1}\right)_t,$$

и поэтому согласно (98) количество любого газа G_1, входящего в газовую смесь и взятого отдельно, к которому относятся значения p_1, η_1, . . ., является одним и тем же и может быть обозначено одним и тем же символом m_1. Таким образом,

$$\eta = v\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{\mu_1, \ldots, \mu_n} = v\sum\nolimits_1\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{\mu_1} = \sum\nolimits_1 \eta_1,$$

откуда следует согласно (93) — (96)

$$\varepsilon = \Sigma_1\varepsilon_1, \qquad \psi = \Sigma_1\psi_1, \qquad \chi = \Sigma_1\chi_1, \qquad \zeta = \Sigma_1\zeta_1.$$

Все эти соотношения остаются справедливыми также во всех случаях, когда значение ψ для газовой смеси равно сумме значений этой функции для составляющих смесь газов, взятых по отдельности в том же количестве, сколько газа есть в смеси, при температуре и объеме смеси. Действительно, если p_1, η_1, ε_1, ψ_1, χ_1, ζ_1; p_2, . . .; ... по определению относятся к компонентам, существующим отдельно друг от друга, то мы получим

$$\psi = \Sigma_1\psi,$$

откуда [33]

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial m_1}\right)_{t, v, m} = \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial m_1}\right)_{t, v}.$$

Поэтому в силу (88), как и предполагалось, потенциал μ_1 имеет одинаковые значения в газовой смеси и в газе G_1, взятом отдельно. Более того,

$$\eta = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{v, m} = -\sum\nolimits_1\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial t}\right)_{v, m} = \sum\nolimits_1 \eta_1$$

и

$$p = -\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_{t, m} = -\sum\nolimits_1\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial v}\right)_{t, m} = \sum\nolimits_1 p_1,$$

откуда

$$\varepsilon = \Sigma_1\varepsilon_1, \qquad \chi = \Sigma_1\chi_1, \qquad \zeta = \Sigma_1\zeta_1.$$

Всякий раз, когда смешивание различных тел происходит без обмена теплом или работой между ними и внешними телами, энергия тела, которое образуется в результате такого смешивания, обязательно равна сумме энергий соединяющихся тел. В случае идеальных газовых смесей, когда началь-

[33] Индекс m после производной, относящейся к телу, которое содержит несколько независимо меняющихся компонентов, употребляется здесь и далее в этой работе с целью указать, что каждая из величин m_1, m_2, . . . должна при дифференцировании считаться постоянной, если только ее дифференциал не встречается в выражении, к которому относится индекс.

ные температуры соединяющихся газовых масс одинаковы (независимо от того, являются ли эти газовые массы совершенно различными газами или газовыми смесями, отличающимися только пропорциями своих компонентов), только что упомянутое условие может выполняться, лишь если температура образующейся газовой смеси имеет то же значение. Поэтому при таком смешивании конечная температура будет равна начальной.

Если мы рассмотрим вертикальный столб идеальной газовой смеси, находящейся в равновесии, и обозначим плотность одного из ее компонентов в двух различных точках через γ_1 и γ_1', то из (275) и (234) получим

$$\gamma_1/\gamma_1' = \exp\left(\frac{\mu_1 - \mu_1'}{a_1 t}\right) = \exp\left(\frac{g(h' - h)}{a_1 t}\right). \qquad (284)$$

Из этого уравнения, в котором величины, отмеченные штрихами, можно считать постоянными, следует, что присутствие других компонентов не влияет на соотношение между плотностью любого из компонентов и высотой.

Работа, полученная или затраченная в любом обратимом процессе соединения или разделения идеальных газовых смесей при постоянной температуре или же когда температуры начальной и конечной газовых масс и единственного используемого внешнего источника тепла или холода одинаковы, находится как разность суммарных значений ψ для начальной и конечной масс газа (см. с. 94—95). Из характера уравнения (279) очевидно, что эта работа равна сумме количеств работы, полученных или израсходованных, если бы в каждом отдельно взятом компоненте производились такие же изменения плотности, которые этот компонент претерпевает в действительном процессе, для которого вычисляется работа [34].

Вернемся теперь к рассмотрению равновесия жидкости с выделяемым ею газом, на которое влияет присутствие других газов, когда газовую массу, находящуюся в соприкосновении с жидкостью, можно считать идеальной газовой смесью.

В первую очередь заметим, что на плотность газа, выделяемого жидкостью, не влияет присутствие других газов, которые не поглощаются жидкостью, если данная жидкость каким угодно способом защищена от давления, оказываемого этими добавочными газами. Этого можно добиться, разделив жидкость и газовые массы проницаемой для жидкости перегородкой. Тогда будет легко поддерживать жидкость при любом постоянном давлении, которое не превышает давления газа. Потенциал вещества в жидкости, которое выделяется в виде газа, останется тогда постоянным, и поэтому потенциал и плотность того же вещества в газе, а также часть давления газа, обусловленная его присутствием, не будет зависеть от наличия других компонентов газа.

Но когда газ и жидкость соприкасаются при обычных условиях, т. е. на свободной плоской поверхности, то давление в них обязательно одинаково,

[34] Этот результат был получен лордом Релеем (Phil. Mag., 1875, 49, p. 311). Следует заметить, что уравнение (279) можно получить непосредственно из этого принципа в сочетании с уравнением (260), которое выражает свойства, обычно приписываемые совершенным газам.

как одинаковы также значения потенциала любого общего компонента S_1. Предположим, что плотность некоторого нерастворимого компонента газа меняется, тогда как состав жидкости и температура остаются неизменными. Если обозначить приращения давления и потенциала для вещества S_1 через dp и $d\mu_1$, то согласно (272) получим

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_{t,m}^{(L)} dp = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)_{t,p,m}^{(L)} dp,$$

где индекс (L) показывает, что снабженные им выражения относятся к жидкости (выражения без такого индекса относятся только к газу или к газу и жидкости вместе). Опять-таки поскольку газ представляет собой идеальную газовую смесь, то соотношение между p_1 и μ_1 является таким же, как если бы компонент S_1 существовал отдельно от других при той же температуре, и поэтому согласно (268)

$$d\mu_1 = a_1 t d \ln p_1,$$

откуда

$$a_1 t \, d \ln p_1 = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)_{t,p,m}^{(L)} dp. \tag{285}$$

Это выражение можно немедленно проинтегрировать, если производную в правой части считать постоянной, что является очень хорошим приближением. Мы можем получить более простой, но не столь точный результат, записав это уравнение в виде

$$dp_1 = \gamma_1 \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)_{t,p,m}^{(L)} dp, \tag{286}$$

где γ_1 обозначает плотность вещества S_1 в газе. Интегрируя, приняв эту величину постоянной, получим

$$p_1 - p_1' = \gamma_1 \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)_{t,p,m}^{(L)} (p - p'), \tag{287}$$

где p_1' и p' обозначают значения p_1 и p, когда нерастворимый компонент совершенно не присутствует в газе. Следует заметить, что разность $p - p'$ почти равна давлению нерастворимого компонента в той фазе газовой смеси, к которой относится p_1. Вещество S_1 не обязательно является единственным общим компонентом газа и жидкости. Если существуют и другие, то можно найти увеличение той части давления газовой смеси, которая относится к любому из них, с помощью уравнений, отличающихся от последнего только числовыми индексами.

Рассмотрим теперь действие газа, который в некоторой степени поглощается и который поэтому, строго говоря, следует считать одним из компонентов жидкости. Мы можем начать с общего обсуждения равновесия газовой смеси, состоящей из двух компонентов S_1 и S_2, с жидкостью, образованной из тех же компонентов. Используя обозначения, подобные предыдущим, получаем при постоянной температуре согласно (98)

$$dp = \gamma_1 d\mu_1 + \gamma_2 d\mu_2,$$

и

$$dp = \gamma_1^{(L)} d\mu_1 + \gamma_2^{(L)} d\mu_2,$$

откуда

$$(\gamma_1^{(L)} - \gamma_1)\, d\mu_1 = (\gamma_2 - \gamma_2^{(L)}) d\mu_2.$$

Теперь, если газ представляет собой идеальную газовую смесь, то

$$d\mu_1 = \frac{a_1 t}{p_1} dp_1 = \frac{dp_1}{\gamma_1} \quad \text{и} \quad d\mu_2 = \frac{a_2 t}{p_2} dp_2 = \frac{dp_2}{\gamma_2},$$

поэтому

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) dp_1 = \left(1 - \frac{\gamma_2^{(L)}}{\gamma_2}\right) dp_2. \tag{288}$$

Теперь мы можем предположить, что S_1 является главным компонентом жидкости, а S_2 — газ, который поглощается этой жидкостью, но лишь в малой степени. Хорошо известно, что в подобных случаях отношение плотностей вещества S_2 в жидкости и в газе приблизительно постоянно для данной температуры. Если обозначить эту константу через A, то получим

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) dp_1 = (1 - A)\, dp_2. \tag{289}$$

Было бы нетрудно проинтегрировать это уравнение, считая γ_1 переменной величиной, но, так как изменение значения p_1 должно быть очень мало, мы можем добиться достаточной точности, считая γ_1 и $\gamma_1^{(L)}$ постоянными. Таким способом получим

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1\right) (p_1 - p_1') = (1 - A)\, p_2, \tag{290}$$

где p_1' обозначает давление насыщенного пара чистой жидкости, состоящей из S_1. Следует заметить, что когда $A = 1$, то присутствие газа S_2 не влияет на давление или плотность газа S_1. Если $A < 1$, давление и плотность газа S_1 больше, чем тогда, когда S_2 отсутствует, а если $A > 1$, то справедливо обратное.

Свойства идеальной газовой смеси (согласно принятому нами определению), когда она находится в равновесии с жидкими или твердыми телами, были рассмотрены так подробно, поскольку какие-либо отклонения от свойств, обычно приписываемых идеальным газам, наблюдаются только в такой ситуации. Давление газа, насыщенного паром, обычно несколько меньше суммы давлений газа, вычисленного по плотности газа, и насыщенного пара в пустом пространстве, тогда как согласно нашим формулам оно немного больше, если газ не растворяется в жидкости. Поэтому может показаться, что в этом отношении наши формулы менее точны, чем правило, согласно которому давление газа, насыщенного паром, равно сумме двух упомянутых давлений. Тем не менее читатель заметит, что подобные различия не настолько значительны, чтобы обращать серьезное внимание на это обстоятельство.

Следует также заметить, что принятая нами формулировка закона Дальтона хотя и пригодна для того, чтобы дополнить теорию газовых смесей (в отношении определенного класса свойств), но ничего не говорит относительно твердых или жидких тел. Однако обычное правило, гласящее, что плотность газа, необходимая для равновесия с твердым телом или жидкостью, не изменяется в присутствии другого газа, который не поглощается твердым телом или жидкостью, если его понимать *строго*, приводит к таким следствиям в отношении твердых тел и жидкостей, которые совершенно неприемлемы. Чтобы это продемонстрировать, предположим, что упомянутое правило верно. Пусть S_1 обозначает общий компонент газовых и жидких или твердых масс, а S_2 — нерастворимый газ. Будем, когда это необходимо, отмечать величины, относящиеся к газовой массе, индексом (G), а величины, связанные с жидким или твердым веществом, индексом (L). Пусть теперь газ находится в равновесии с жидкостью или твердым телом и содержащееся в нем количество вещества S_2 получает приращение dm_2, причем объем и масса другого компонента, содержащегося в газе, а также температура остаются постоянными. Потенциал вещества S_1 в газовой массе получит приращение

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)^{(G)}_{t,v,m} dm_2,$$

а давление увеличится на

$$\left(\frac{\partial p}{\partial m_2}\right)^{(G)}_{t,v,m} dm_2.$$

Жидкость или твердое тело, остающиеся в равновесии с газом, должны претерпеть такие же изменения значений μ_1 и p. Но согласно (272)

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)^{(L)}_{t,m} = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)^{(L)}_{t,p,m},$$

поэтому

$$\left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)^{(L)}_{t,p,m} = \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial m_2}\right)^{(G)}_{t,v,m} \Big/ \left(\frac{\partial p}{\partial m_2}\right)^{(G)}_{t,v,m}.$$

Следует заметить, что левая часть этого уравнения относится только к жидкости или твердому телу, а правая — только к газу. Мы можем теперь предположить, что та же самая масса газа может находиться в равновесии с несколькими различными жидкостями или твердыми телами, и поэтому левая часть этого уравнения должна иметь одно и то же значение для всех этих жидкостей или твердых тел, что совершенно неприемлемо. В простейшем случае, когда жидкость или твердое тело состоят из того же вещества, что и выделяемый ими пар, очевидно, что рассматриваемое выражение обозначает обратную величину плотности твердого тела или жидкости. Следовательно, если газ находится в равновесии с одним из своих компонентов как в твердом, так и в жидком состояниях (как в том случае, когда влажный газ находится в равновесии со льдом и водой), то необходимо, чтобы твердое тело и жидкость имели одинаковую плотность.

Предыдущие соображения представляются достаточными, чтобы оправдать то определение идеальной газовой смеси, которое мы выбрали. Разумеется, при этом несущественно, кладем мы в основу определения уравнение

(273) или (279) или любое другое фундаментальное уравнение, которое можно вывести из них.

Фундаментальные уравнения для идеальной газовой смеси, соответствующие (255), (265) и (271), можно легко вывести из этих уравнений, применяя подстановки, обратные приведенным на с. 158—159. Эти фундаментальные уравнения имеют вид

$$\sum_1 (c_1 m_1) \ln \frac{\varepsilon - \sum_1 (E_1 m_1)}{\sum_1 (c_1 m_1)} = \eta + \sum_1 \left(a_1 m_1 \ln \frac{m_1}{v} - H_1 m_1 \right), \tag{291}$$

$$\sum_1 (c_1 m_1 + a_1 m_1) \ln \frac{\chi - \sum_1 (E_1 m_1)}{\sum_1 (c_1 m_1 + a_1 m_1)} = \eta + \sum_1 \left(a_1 m_1 \ln \frac{p m_1}{\sum_1 (a_1 m_1)} - H_1 m_1 \right), \tag{292}$$

$$\zeta = \sum_1 (E_1 m_1 + m_1 t (c_1 + a_1 - H_1)) - \\ - \sum_1 (c_1 m_1 + a_1 m_1) t \ln t + \sum_1 \left(a_1 m_1 t \ln \frac{p m_1}{\sum_1 (a_1 m_1)} \right). \tag{293}$$

Компоненты, к которым относятся фундаментальные уравнения (273), (279), (291)—(293), могут и сами представлять собой смеси газов. Мы можем, например, применить фундаментальные уравнения бинарной газовой смеси к смеси водорода и воздуха или к любой тройной газовой смеси, в которой отношение количеств двух из компонентов остается неизменным. Действительно, уравнение (279), которое применимо к газовой смеси, состоящей из любого числа компонентов, можно легко свести при условии, что пропорции некоторых из этих компонентов фиксированы к такому виду, который может применяться для газовой смеси с меньшим числом компонентов. Все необходимые подстановки аналогичны тем, которые приведены на с. 158—159. Однако компоненты должны быть совершенно отличными друг от друга с точки зрения газов, из которых они образуются в результате смешивания. Например, мы не можем использовать уравнение (279) в случае газовой смеси, компонентами которой являются кислород и воздух. Весьма несложно построить фундаментальное уравнение для такой газовой смеси, взяв указанные газы в качестве компонентов. Подобное уравнение можно вывести из (279) с помощью надлежащих подстановок. В результате получится более сложное уравнение, чем (279). Однако *химическое* соединение, если к нему применять закон Дальтона и все написанные выше уравнения, следует считать полностью отличным от его компонентов. Так, смесь водорода, кислорода и водяного пара должна рассматриваться как тройная газовая смесь, содержащая все три указанных компонента. Разумеется, так оно и есть, когда количества газообразного соединения и его компонентов являются независимыми переменными газовой смеси при неизменной температуре или давлении. Ситуации, в которых эти количества не являются независимо меняющимися величинами, будут рассмотрены далее.

Некоторые заключения о потенциалах в жидкостях и твердых телах

Такие уравнения, как (264), (268), (276), с помощью которых можно вывести значения потенциалов в чистых газах или газовых смесях из непосредственно измеряемых величин, представляют интерес, который не ограничивается только теорией газов. Действительно, потенциалы независимо изменяющихся компонентов, общих для соприкасающихся жидкой и газообразной масс, принимают в них одинаковые значения. Поэтому указанные выражения дают, вообще говоря, возможность определить, по крайней мере приблизительно, потенциал любого независимо изменяющегося компонента жидкости, который может находиться в газообразном состоянии. В самом деле, хотя и не каждое состояние жидкости таково, что она может находиться в контакте с газообразной массой, всегда возможно, если какие-либо из компонентов жидкости являются летучими, перевести эту жидкость, изменяя только давление и сохраняя неизменными ее температуру и состав, в такое состояние, в котором имеется пар как сосуществующая фаза. При этом значения потенциалов летучих компонентов жидкости можно оценить, исходя из плотности этих веществ в паре. Вариации потенциалов жидкости, обусловленные изменением давления, будут, вообще говоря, весьма незначительными по сравнению с вариациями потенциалов, связанными с изменениями температуры или состава. Более того, вариации потенциалов, обусловленные изменением давления, можно легко оценить с помощью уравнения (272). Такие же соображения по поводу определения потенциала вещества, входящего в состав твердого тела, справедливы для летучих твердых веществ.

В качестве приложения этого метода определения потенциалов в жидкости мы воспользуемся законом Генри применительно к поглощению газов жидкостями, чтобы найти связь между количеством газа, содержащимся в любой жидкой массе, и потенциалом этого газа. Пусть жидкость находится в равновесии с газом, и пусть $m_1^{(G)}$ обозначает количество газа, который существует именно как газ, $m_1^{(L)}$ — количество этого же вещества, содержащегося в жидкой массе, μ_1 — потенциал этого вещества, которое является общим для газа и для жидкости, $v^{(G)}$ и $v^{(L)}$ — объемы газа и жидкости. Если поглощенный газ составляет лишь очень малую часть жидкой массы, то согласно закону Генри мы имеем

$$\frac{m_1^{(L)}}{v^{(L)}} = A\,\frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}}\,, \tag{294}$$

где A является функцией температуры. Кроме того, согласно (276)

$$\mu_1 = B + C \ln \frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}}\,, \tag{295}$$

где B и C также представляют собой функции температуры. Отсюда

$$\mu_1 = B + C \ln \frac{m_1^{(L)}}{Av^{(L)}}\,. \tag{296}$$

Можно заметить (если не обращать внимания на разницу в обозначениях), что это уравнение эквивалентно по форме уравнению (216), которое было получено из рассуждений a priori как возможное соотношение между количеством и потенциалом малой составной части. Если жидкость одновременно поглощает несколько газов, то существует несколько уравнений вида (296), которые справедливы одновременно и которые можно считать эквивалентными уравнениям (217), (218). Величины A и C в (216), а также соответствующие величины в (217), (218) рассматривались как функции температуры и давления; но поскольку в жидкостях давление лишь в небольшой степени влияет на потенциалы, можно ожидать, что эти величины в случае жидкостей могут считаться функциями только температуры.

По поводу уравнений (216)—(218) можно теперь заметить, что согласно (264) и (276), эти уравнения оказываются верными для идеальных газов или газовых смесей, причем не только для компонентов, образующих лишь малую часть всей газовой смеси, но и без какого-либо подобного ограничения, и не только приблизительно, но абсолютно. Замечательно, что в этом случае величины A и C являются функциями лишь температуры и даже не зависят от природы газовых масс, за исключением того компонента, к которому они относятся. Так как по общему предположению все газообразные тела, будучи достаточно разреженными, довольно хорошо подчиняются законам идеальных газов, то можно считать, что эти уравнения приближенно справедливы для всех газообразных тел, если плотность достаточно мала. Когда плотность газообразной массы очень велика, но парциальная плотность рассматриваемого компонента мала, уравнения, по-видимому, остаются справедливыми, однако значения A и C могут уже не быть полностью не зависящими от давления или от состава массы по отношению к основным ее компонентам. Указанные уравнения можно также применять, как мы только что видели, к потенциалам тех компонентов в жидких телах, плотность которых в жидкости очень мала, если только эти компоненты существуют также в газообразном состоянии и подчиняются закону Генри. Это, по-видимому, указывает на то, что закон, выраженный этими уравнениями, имеет весьма общий характер.

Соображения относительно возрастания энтропии при диффузионном смешивании газов [30]

Из уравнений (278) мы легко можем вычислить возрастание энтропии, которое происходит, когда два разных газа смешиваются посредством диффузии при постоянных температуре и давлении. Предположим, что количества этих газов таковы, что первоначально каждый занимает половину полного объема. Если обозначить этот объем через V, то возрастание энтропии будет

$$m_1 a_1 \ln V + m_2 a_2 \ln V - m_1 a_1 \ln \frac{V}{2} - m_2 a_2 \ln \frac{V}{2}$$

или

$$(m_1 a_1 + m_2 a_2) \ln 2.$$

Далее,

$$m_1 a_1 = \frac{pV}{2t} \quad \text{и} \quad m_2 a_2 = \frac{pV}{2t},$$

поэтому увеличение энтропии можно представить выражением

$$\frac{pV}{t} \ln 2. \tag{297}$$

Примечательно, что значение этого выражения не зависит от рода рассматриваемых газов, если их количества соответствуют нашему предположению. Требуется лишь, чтобы смешиваемые газы были различными. Если привести в соприкосновение две массы одного и того же газа, то они также перемешаются, но при этом не произойдет увеличения энтропии. Однако мы должны обратить внимание на следующие соображения относительно связи этого случая с предыдущим. Когда мы говорим, что при смешивании двух различных газов посредством диффузии, как предполагалось, энергия всей массы остается постоянной, а энтропия получает некоторое приращение, то подразумевается, что газы можно было бы разделить и возвратить к тем же объемам и температуре, которые были у них вначале, посредством некоторых изменений во внешних телах, например в результате перехода определенного количества тепла от более теплого тела к более холодному. Но когда мы говорим, что при смешивании двух масс одного и того же газа при подобных обстоятельствах не изменяются ни энергия, ни энтропия, то вовсе не подразумеваем, что смешанные газы можно разделить без каких-либо изменений во внешних телах. Напротив, такое разделение газов совершенно невозможно. Мы считаем, что энергия и энтропия газовых масс после смешивания остаются такими же, как и до смешивания, потому что не видим никакой разницы в веществе этих двух масс. Таким образом, если при смешивании различных газов задаться вопросом, какие изменения необходимо произвести во внешних телах, чтобы привести систему в первоначальное состояние, то здесь не подразумевается состояние, в котором каждая частица должна занимать более или менее точно то же положение, как и в некий предыдущий период, а только состояние, которое будет неотличимо от первоначального по своим ощутимым свойствам. Именно с такими не полностью определенными состояниями систем и связаны проблемы термодинамики.

Хотя подобные соображения и объясняют, почему смесь масс одного и того же газа принципиально отличается от смеси масс разных газов, все же тот факт, что возрастание энтропии при смешивании различных газов в рассмотренной ситуации не зависит от природы газов, является тем не менее замечательным.

Теперь, не нарушая общих газовых законов, выраженных нашими уравнениями, мы можем предположить, что, кроме тех газов, которые действительно существуют, имеются и другие газы, причем считается, что не существует никакого предела в сходстве, которое может наблюдаться между двумя такими газами. Но возрастание энтропии при смешивании данных газовых объемов при данных температуре и давлении не зависит от степени сходства или различия между газами. Можно представить себе также случай двух га-

зов, абсолютно тождественных по всем свойствам (как непосредственно ощутимым, так и молекулярным), которые характеризуют эти вещества, когда они существуют как газы либо чистые, либо в смеси друг с другом; но эти же газы могут различаться по притяжению между их атомами и атомами некоторых других веществ и, следовательно, по своей способности соединяться с такими веществами. При смешивании таких газов посредством диффузии будет происходить увеличение энтропии несмотря на то, что с точки зрения динамики процесс смешивания может быть абсолютно тождественным в мельчайших деталях (даже если рассматривать точную траекторию каждого атома) с процессами, которые могут происходить без какого бы то ни было возрастания энтропии. В этом отношении энтропия сильно отличается от энергии. Далее, если такие газы смешаны, то разделить молекулы на два сорта, используя лишь обычное их движение в газовой массе и не прибегая к какому-либо специальному внешнему воздействию, столь же невозможно, как разделить гомогенный газ на те же самые две части, из которых он когда-то состоял и которые были однажды смешаны. Другими словами, представляется, что невозможность нескомпенсированного уменьшения энтропии сводится к невероятности.

Быть может, во всей молекулярной теории газов нет настолько же хорошо установленного факта, как тот, что число молекул в данном объеме при данных температуре и давлении является одним и тем же для газа любого рода, если он находится в состоянии, к которому применимы законы идеальных газов. Отсюда следует, что величина pV/t в (297) должна полностью определяться числом смешиваемых молекул. Поэтому и возрастание энтропии определяется числом этих молекул и не зависит от их динамического состояния и от степени различия между ними.

Сходный результат получается и в том случае, когда объемы смешиваемых газов не одинаковы и когда смешиваются газы более чем двух родов. Если через v_1, v_2, . . . обозначить начальные объемы газов различных родов, а через V, как и прежде,— полный объем газа, то возрастание энтропии можно записать в виде

$$\Sigma_1 (m_1 a_1) \ln V - \Sigma_1 (m_1 a_1 \ln v_1).$$

Если обозначить через r_1, r_2, . . . числа молекул разных родов газа, то мы получим

$$r_1 = Cm_1 a_1, \qquad r_2 = Cm_2 a_2, \ldots,$$

где C является константой. Следовательно,

$$\frac{v_1}{V} = \frac{m_1 a_1}{\sum_1 (m_1 a_1)} = \frac{r_1}{\sum_1 r_1},$$

и возрастание энтропии можно записать как

$$\left[\sum_1 r_1 \ln \sum_1 r_1 - \sum_1 (r_1 \ln r_1)\right] / C. \qquad (298)$$

Фазы рассеянной энергии идеальной газовой смеси, компоненты которой химически реагируют друг с другом

Перейдем теперь к рассмотрению фаз рассеянной энергии (см. с. 142) идеальной газовой смеси, в которой число веществ, непосредственно участвующих в реакции, превышает число химических элементов.

Предположим вначале, что идеальная газовая смесь содержит непосредственно участвующие в реакции газы G_1, G_2 и G_3, единицы массы которых обозначаются $\mathfrak{G}_1$, $\mathfrak{G}_2$ и $\mathfrak{G}_3$, причем согласно элементарному анализу

$$\mathfrak{G}_3 = \lambda_1 \mathfrak{G}_1 + \lambda_2 \mathfrak{G}_2, \tag{299}$$

где λ_1 и λ_2 обозначают положительные константы, такие, что $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$. Фазы, которые мы должны рассмотреть, таковы, что для них энергия газовой смеси является минимальной при постоянных энтропии, объеме и количествах G_1 и G_2, определяемых элементарным анализом. Для таких фаз согласно (86)

$$\mu_1 \delta m_1 + \mu_2 \delta m_2 + \mu_3 \delta m_3 \geqslant 0 \tag{300}$$

при тех значениях вариаций, которые не влияют на количества G_1 и G_2, определяемые элементарным анализом. С этим ограничением, очевидно, согласуются значения δm_1, δm_2, δm_3, пропорциональные λ_1, λ_2, -1, и только такие, так что

$$\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 = \mu_3. \tag{301}$$

Если в это уравнение подставить значения μ_1, μ_2, μ_3, взятые из (276), то после приведения подобных членов и деления на t мы получим

$$\lambda_1 a_1 \ln \frac{m_1}{v} + \lambda_2 a_2 \ln \frac{m_2}{v} - a_3 \ln \frac{m_3}{v} = A + B \ln t - \frac{C}{t}, \tag{302}$$

где

$$A = \lambda_1 H_1 + \lambda_2 H_2 - H_3 - \lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2 + c_3 - \lambda_1 a_1 - \lambda_2 a_2 + a_3, \tag{303}$$

$$B = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 - c_2, \tag{304}$$

$$C = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2 - E_3. \tag{305}$$

Если обозначить через β_1 и β_2 объемы (определенные при стандартных условиях относительно температуры и давления) количеств газов G_1 и G_2, которые содержатся в единице объема газа G_3, то

$$\beta_1 = \frac{\lambda_1 a_1}{a_3} \quad \text{и} \quad \beta_2 = \frac{\lambda_2 a_2}{a_3}, \tag{306}$$

при этом (302) сведется к виду

$$\ln \frac{m_1^{\beta_1} m_2^{\beta_2}}{m_3 v^{\beta_1+\beta_2-1}} = \frac{A}{a_3} + \frac{B}{a_3} \ln t - \frac{c}{a_3 t}. \tag{307}$$

Более того, так как согласно (277)

$$pv = (a_1 m_1 + a_2 m_2 + a_3 m_3) t, \tag{308}$$

то после исключения v мы получаем

$$\ln \frac{m_1^{\beta_1} m_2^{\beta_2} p^{\beta_1+\beta_2-1}}{m_3 (a_1 m_1 + a_2 m_2 + a_3 m_3)^{\beta_1+\beta_2-1}} = \frac{A}{a_3} + \frac{B'}{a_3} \ln t - \frac{C}{a_3 t}, \tag{309}$$

где

$$B' = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 - c_3 + \lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 - a_3. \tag{310}$$

Следует заметить, что величины β_1 и β_2 всегда положительны и связаны простым образом с единицей так, что значение $\beta_1 + \beta_2 - 1$ будет положительным или нулем в зависимости от того, наблюдается конденсация или нет при образовании газа G_3 из G_1 и G_2. Если согласно правилу, которое часто приводится для теплоемкости химически сложных газов, мы предположим, что теплоемкость при постоянном объеме любого количества газа G_3 равна сумме теплоемкостей тех масс газов G_1 и G_2, которые содержатся в G_3, то B будет равно нулю. Тепло, которое выделяется при образовании единицы массы газа G_3 из газов G_1 и G_2, если нет механического воздействия, равно согласно (283) и (257)

$$\lambda_1 (c_1 t + E_1) + \lambda_2 (c_2 t + E_2) - (c_3 t + E_3)$$

или

$$Bt + C,$$

что сводится к C, если выполняется сформулированное выше соотношение между удельными теплоемкостями. В любом случае количество выделяющегося при этом процессе тепла, деленное на $a_3 t^2$, равно производной правой части уравнения (307) по t. Кроме того, количество тепла, которое выделяется при образовании единицы массы газа G_3 из газов G_1 и G_2 при постоянном давлении, равно

$$Bt + C + \lambda_1 a_1 t + \lambda_2 a_2 t - a_3 t = B' t + C_1,$$

что совпадает с умноженной на $a_3 t^2$ производной по t правой части (309).

Из (307) следует, что, за исключением случая, когда $\beta_1 + \beta_2 = 1$, при любых данных конечных значениях m_1, m_2, m_3 и t (исключаются бесконечно малые значения, а также бесконечно большие) всегда можно придать v такое конечное значение, что смесь будет в состоянии рассеянной энергии. Так, если мы будем рассматривать смесь водорода, кислорода и водяного пара как идеальную газовую смесь, то для смеси, содержащей любые заданные количества этих трех газов при любой заданной температуре, существует некоторый объем, при котором смесь будет находиться в состоянии рассеянной энергии. В таком состоянии невозможны никакие явления, подобные взрыву, а также образованию воды под действием платины. (Если бы объем данной массы превысил указанный, то единственным возможным действием каталитического агента было бы разложение воды на компоненты.) В действительности может оказаться, что при обычных температурах (за исключением того случая, когда количество водорода или кислорода очень мало по сравнению с количеством воды) состояние рассеянной энергии соответствует такому чрезвычайному разрежению, что оно лежит целиком за пределами наших возможностей экспериментальной проверки. Следует также заметить,

что состояние сильного разрежения настолько неблагоприятно для всякой конденсации газов, что вполне возможно полное прекращение каталитического действия платины при гораздо меньшей степени разрежения, чем требуется для состояния рассеянной энергии. Но с теоретической точки зрения такие сильно разреженные состояния — именно те, для которых следует принять, что законы идеальных газовых смесей выполняются наиболее точно.

Но когда сложный газ G_3 образуется из G_1 и G_2 без конденсации (т. е. когда $\beta_1 + \beta_2 = 1$), то из уравнения (307) следует, что соотношение между m_1, m_2 и m_3, которое необходимо для фазы рассеянной энергии, определяется исключительно температурой.

В любом случае если мы будем считать полные количества газов G_1 и G_2 (определяемые элементарным анализом газовой смеси), а также объем постоянными, то количества этих газов, которые сохранились несоединившимися в фазе рассеянной энергии, будут возрастать с повышением температуры при условии, что образование соединения G_3 *без изменения объема* сопровождается выделением тепла. Точно так же если считать постоянными полные количества газов G_1 и G_2, а также давление, то количества этих газов, которые окажутся несоединившимися в фазе рассеянной энергии, возрастают с температурой, если образование соединения G_3 *при постоянном давлении* сопровождается выделением тепла. При $B = 0$ (как мы уже видели, особенно важный случай) тепло, выделяющееся в результате образования из G_1 и G_2 единичного количества G_3 без изменения объема или температуры, будет равно C. Если эта величина положительна и полные количества газов G_1 и G_2, а также объем имеют заданные конечные значения, то для бесконечно малого значения t мы получим (для фазы рассеянной энергии) бесконечно малое значение либо m_1, либо m_2, а при бесконечно большом значении t значения m_1, m_2 и m_3 будут конечными (ни бесконечно малыми, ни бесконечно большими). Но если предположить, что не объем, а давление имеет заданное конечное значение (прочие предположения сохраняются), то для бесконечно малых значений t мы получим бесконечно малое значение либо m_1, либо m_2, а для бесконечно больших значений t — конечные или бесконечно малые значения m_3 в зависимости от того, равно ли $\beta_1 + \beta_2$ единице или больше нее.

Мы рассмотрели случай тройной газовой смеси, но наши результаты нетрудно обобщить. Действительно, каково бы ни было число компонентов в газовой смеси, если между этими компонентами с точки зрения элементарного анализа смеси имеются соотношения эквивалентности, то эти соотношения выражаются одним или несколькими уравнениями вида

$$\lambda_1\mathfrak{G}_1 + \lambda_2\mathfrak{G}_2 + \lambda_3\mathfrak{G}_3 + \ldots = 0, \tag{311}$$

где $\mathfrak{G}_1$, $\mathfrak{G}_2$, ... обозначают единичные количества различных газообразных компонентов, а λ_1, λ_2, ... обозначают положительные или отрицательные константы, причем $\Sigma_1\lambda_1 = 0$. Из (311) и (86) для фаз рассеянной энергии можно получить

$$\lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 + \lambda_3\mu_3 + \ldots = 0$$

или

$$\sum\nolimits_1 (\lambda_1\mu_1) = 0. \tag{312}$$

Следовательно, согласно (276)

$$\sum_1\left(\lambda_1 a_1 \ln\frac{m_1}{v}\right) = A + B\ln t - \frac{C}{t}, \tag{313}$$

где A, B и C — константы, определяемые соотношениями

$$A = \sum_1 (\lambda_1 H_1 - \lambda_1 c_1 - \lambda_1 a_1), \tag{314}$$

$$B = \sum_1 (\lambda_1 c_1), \tag{315}$$

$$C = \sum_1 (\lambda_1 E_1). \tag{316}$$

Поскольку также

$$pv = \sum_1 (a_1 m_1)\, t,$$

то

$$\sum_1 (\lambda_1 a_1 \ln m_1) - \sum_1 (\lambda_1 a_1) \ln \sum_1 (a_1 m_1) + \sum_1 (\lambda_1 a_1) \ln p = A + B' \ln t - \frac{C}{t}, \tag{317}$$

где

$$B' = \sum_1 (\lambda_1 c_1 + \lambda_1 a_1). \tag{318}$$

Если имеется более одного уравнения вида (311), то и уравнений каждого из видов (313) и (317) будет больше, чем по одному, причем все они одновременно справедливы для фаз рассеянной энергии.

Следует отметить, что присутствие в газовой смеси нейтральных газов не влияет на необходимые для фазы рассеянной энергии соотношения между объемом и температурой идеальной газовой смеси, а также на количества массы компонентов, принимающих участие в химическом процессе, и на давление, обусловленное этими компонентами.

Из уравнений (312) и (234) следует, что если в какой-нибудь точке идеальной газовой смеси, находящейся в равновесии под действием силы тяжести, имеется фаза рассеянной энергии, то и вся газовая смесь должна состоять из таких фаз.

Уравнения для фаз рассеянной энергии в случае бинарной газовой смеси, компоненты которой состоят из одного и того же вещества, имеют сравнительно простой вид. В этом случае оба компонента обладают одинаковыми потенциалами, и, обозначив a_1/a_2 через β (отношение объемов равных количеств двух компонентов при одних и тех же условиях относительно температуры и давления), получим

$$\ln\frac{m_1^{\beta}}{m_2 v^{\beta-1}} = \frac{A}{a_2} + \frac{B}{a_2}\ln t - \frac{C}{a_2 t}, \tag{319}$$

$$\ln\frac{m_1^{\beta} p^{\beta-1}}{m_2 (a_1 m_1 + a_2 m_2)^{\beta-1}} = \frac{A}{a_2} + \frac{B'}{a_2}\ln t - \frac{C}{a_2 t}, \tag{320}$$

где

$$A = H_1 - H_2 - c_1 + c_2 - a_1 + a_2, \tag{321}$$

$$B = c_1 - c_2, \qquad B' = c_1 - c_2 + a_1 - a_2, \tag{322}$$

$$C = E_1 - E_2. \tag{323}$$

Газовые смеси с превращающимися компонентами

Уравнения фаз рассеянной энергии для идеальных газовых смесей с компонентами, некоторые из которых тождественны с другими по своим элементам, представляют интерес с точки зрения теории газовых смесей с компонентами, которые не только эквивалентны таким образом, но и действительно превращаются друг в друга в газовой смеси при изменении температуры и давления. При этом количества таких (непосредственно наблюдаемых) компонентов полностью определяются, по крайней мере в любой постоянной фазе газовой смеси, количествами меньшего числа химически элементарных компонентов, а также температурой и давлением. Такие газовые смеси можно выделить как смеси с *превращающимися компонентами.* Весьма общие соображения, развитые на с. 140—145, применение которых не ограничивается газообразными веществами, наводят на мысль, что уравнения фаз рассеянной энергии идеальных газовых смесей можно приложить к таким газовым смесям, как только что описанные. Желательно, однако, рассмотреть этот вопрос более подробно.

Рассмотрим сначала такие газовые смеси, которые отличаются от обычной идеальной газовой смеси с несколькими эквивалентными компонентами только тем, что существует полная свобода взаимных превращений этих компонентов. В данном случае из общей формулы равновесия (1) или (2) немедленно следует, что равновесие возможно только для таких фаз, которые мы назвали фазами рассеянной энергии. На предыдущих страницах мы вывели некоторые из характеристических уравнений для этих фаз.

Предположим, что, рассматривая газовую смесь с превращением компонентов как идеальную газовую смесь, в которой в силу каких-то причин реализуются не все фазы, а только часть, мы можем считать, что эти способные реально существовать фазы определяются некими принципами, отличными от принципа свободного превращения компонентов (как в аналогичном случае *со связями* в механике). Однако нетрудно показать, что такая гипотеза совершенно неприемлема, если, [во-первых], количества компонентов, непосредственно участвующих в реакции, могут меняться независимо друг от друга в результате надлежащих изменений температуры, давления и количеств элементарных компонентов и, [во-вторых], предполагается, что соотношения, связывающие энергию, энтропию, объем, температуру, давление и количества отдельных непосредственно участвующих в реакции компонентов газовой смеси, такие же, как и для идеальной газовой смеси, в которой компоненты не превращаются друг в друга. Обозначим количества n' компонентов газовой смеси A, непосредственно вступающих во взаимодействие, через $m_1, m_2, \ldots$, а количества n элементарных компонентов смеси — через $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \ldots$ (при этом n есть число меньшее, чем n') и предположим, что величины $\varepsilon, \eta, v, t, p, m_1, m_2, \ldots$ удовлетворяют соотношениям, соответствующим идеальной газовой смеси, в то время как фаза газовой смеси полностью определяется значениями $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \ldots$ вместе с какими-либо двумя из величин $\varepsilon, \eta, v, t, p$. Очевидно, мы можем представить себе такую идеальную газовую смесь B с n' компонентами (не превращающимися друг в друга), что значения $\varepsilon, \eta, v, t, p, m_1, m_2, \ldots$ для каждой фазы смеси A будут соответствовать

некоторой фазе смеси B. Придадим теперь величинам $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$, . . . в газовой смеси A произвольные фиксированные значения и представим себе для определенного таким способом тела поверхность v-η-ε (см. с. 119). Точно так же вообразим для идеальной газовой смеси B поверхность v-η-ε, построенную для любого набора значений m_1, m_2, . . ., который согласуется с заданными значениями $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$, . . ., т. е. для любого тела, *элементарный* состав которого выражается данными значениями $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$, . . . Из нашего предположения немедленно следует, что каждая точка на поверхности v-η-ε, соответствующей смеси A, должна совпадать с некоторой точкой одной из поверхностей v-η-ε, относящихся к смеси B, не только по своему положению, но и по положению касательной плоскости в этой точке (представляющей температуру и давление). Таким образом, поверхность v-η-ε, которая относится к смеси A, должна быть касательной к различным поверхностям v-η-ε, относящимся к B, и поэтому должна быть огибающей для этих поверхностей. Отсюда следует, что точки, изображающие фазы, общие для обеих газовых смесей, должны соответствовать фазам рассеянной энергии смеси B.

Свойства идеальной газовой смеси, которые, как предполагалось в приведенном выше рассуждении, выполняются и в случае газовой смеси с превращением компонентов, выражаются уравнениями (277) и (278) вместе с уравнением

$$\varepsilon = \Sigma_1 (c_1 m_1 t + m_1 E_1). \tag{324}$$

В случае газовых смесей с превращающимися компонентами обычно считается, что превращение компонентов друг в друга не сказывается на соотношениях (277) и (324). Этого, однако, нельзя сказать по поводу уравнения (278). Но в одном очень важном классе случаев будет достаточно допустить применимость только (277) и (324). Это такие случаи, когда в некоторых фазах газовой смеси компоненты способны превращаться друг в друга, тогда как в других фазах того же непосредственно наблюдаемого состава взаимные превращения компонентов отсутствуют и уравнения идеальной газовой смеси остаются справедливыми.

Если имеется только один тип превращений между компонентами (т. е. если между компонентами возможны превращения только одного вида и им обратные), то для описания фаз, в которых могут происходить такие превращения, достаточно предположить применимость уравнения (277), а также следующего уравнения, выражающего необходимое соотношение [35]

$$[t d\eta - p dv - \Sigma_1 (c_1 m_1)\, dt]_m = 0. \tag{325}$$

Уравнение (325) можно получить из (324) путем дифференцирования и сравнения с (11). Ограничимся в нашем доказательстве этим случаем. Заметим, что физический смысл соотношения (325) состоит в том, что если смесь газов подвергается таким изменениям объема и температуры, которые не меняют состава непосредственно взаимодействующих веществ, то поглощенное или выделившееся тепло можно вычислить по такой же формуле, как если бы компоненты не превращались друг в друга.

---

[35] Это обозначение указывает, что m_1, m_2, . . . считаются постоянными.

Предположим, что термодинамическое состояние газовой массы M такого типа, который только что описан, меняется, но только в пределах, в которых взаимные превращения компонентов отсутствуют. (Поэтому количества непосредственно взаимодействующих веществ, так же как и количества их элементарных компонентов, предполагаются постоянными.) Если применить тот же, что и раньше, метод геометрического представления, то точка, изображающая объем, энтропию и энергию массы, опишет линию на поверхности v-η-ε, соответствующей идеальной газовой смеси, в которой нет превращений компонентов, причем вид и положение этой поверхности определяются непосредственным составом M. Теперь предположим, что эта же масса выведена за границы, внутри которых нет превращений, причем изменения состояния после пересечения границ таковы, что непосредственный состав массы не меняется. Очевидно, что в общем случае это возможно. Исключения могут быть лишь тогда, когда граница образована фазами, однородными по их непосредственному составу. Линия, проходящая через область, где есть превращения, должна принадлежать той же самой поверхности v-η-ε для идеальной газовой смеси без превращений компонентов, что и прежде. Эта линия является просто продолжением за пределы области, в которой превращения между компонентами M отсутствуют, поскольку изменения объема, энтропии и энергии являются такими же, какие были бы возможны, если бы компоненты не могли превращаться друг в друга. Но эта же линия обязана принадлежать и поверхности v-η-ε для тела M, которое является уже смесью газов с взаимно превращающимися компонентами. Более того, поскольку наклон каждой из этих поверхностей должен указывать температуру и давление фаз, через которые проходит тело, то две эти поверхности обязаны быть касательными друг к другу вдоль проведенной нами линии. Таким образом, поверхность v-η-ε тела M в той области, где возможны превращения, должна быть касательной ко всем поверхностям, представляющим идеальные газовые смеси всевозможных непосредственных составов, совместимых с химически элементарным составом M. Такие поверхности продолжаются за пределы области, в которой невозможны превращения и в которой только и можно экспериментально исследовать форму и положение этих поверхностей. Отсюда следует, что первая поверхность должна являться огибающей всех последних поверхностей и поэтому продолжением поверхности фаз рассеянной энергии в ту область, где превращения невозможны.

Предыдущие соображения могут дать a priori оценку вероятности результатов, полученных путем применения обычных законов идеальных газовых смесей к тем случаям, когда компоненты способны превращаться друг в друга. Справедливость любого из этих результатов можно установить только с помощью экспериментов над газами в таких фазах, в которых возможны взаимные превращения между компонентами.

Очень точные измерения плотности, произведенные для перекиси азота, дают нам возможность подвергнуть очень серьезной проверке некоторые из наших уравнений. Едва ли стоит сомневаться в том, что указанное вещество в газообразном состоянии следует считать смесью различных газов, поскольку соотношение его компонентов, полученное из измерений плотности в предположении, что один компонент имеет молекулярную формулу NO_2, а

другой — формулу N_2O_4, является таким же, как и отношение компонентов, выведенное из степени окраски в предположении, что поглощение света обусловлено только одним из компонентов и пропорционально плотности лишь этого компонента в отдельности [36].

Сент-Клер Девилль и Троост [37] произвели ряд измерений величины, которую мы назовем *относительной плотностью* перекиси азота при различных температурах и атмосферном давлении. Мы употребляем термин *относительная плотность* для величины, которую в руководствах по химии обычно называют *плотностью*, а именно для истинной плотности газа, деленной на плотность стандартного идеального газа при тех же давлении и температуре. При этом стандартным газом является воздух или, более строго, идеальный газ, который имеет такую же плотность, как и воздух при нулевой температуре по стоградусной шкале и давлении в одну атмосферу. Чтобы проверить наши уравнения путем сравнения с данными Девилля и Трооста, удобно преобразовать уравнение (320) так, чтобы оно непосредственно связывало относительную плотность, давление и температуру.

Так как плотность стандартного газа при любой данной температуре и любом давлении можно согласно (263) выразить формулой $p/a_s t$, то относительную плотность бинарной газовой смеси можно записать в виде

$$D = (m_1 + m_2) \frac{a_s t}{pv}. \tag{326}$$

Однако согласно (263)

$$a_1 m_1 + a_2 m_2 = \frac{pv}{t}. \tag{327}$$

Последовательно приписывая нулевое значение величинам m_2 и m_1 в этих уравнениях, получаем

$$D_1 = \frac{a_s}{a_1}, \qquad D_2 = \frac{a_s}{a_2}, \tag{328}$$

где D_1 и D_2 обозначают значения D, когда газ состоит целиком из одного или из другого компонента. Предположив, что

$$D_2 = 2D_1, \tag{329}$$

мы получим

$$a_1 = 2a_2. \tag{330}$$

Из (326) имеем

$$m_1 + m_2 = D \frac{pv}{a_s t},$$

а из (327) с помощью (328) и (330)

$$2m_1 + m_2 = D_2 \frac{pv}{a_s t} = 2D_1 \frac{pv}{a_s t},$$

[36] *Salet G.* Sur la coloration du peroxyde d'azote.— C. r., 1868, 67, p. 488—491.
[37] *Sainte-Claire Deville H., Troost L.*— C. r., 1867, 64, p. 237.

откуда

$$m_1 = (D_2 - D)\frac{pv}{a_s t}, \tag{331}$$

$$m_2 = 2(D - D_1)\frac{pv}{a_s t}. \tag{332}$$

Из (320) с помощью (327), (331) и (332) получаем

$$\ln\frac{(D_2 - D)^2 p}{2(D - D_1)a_s} = \frac{A}{a_2} + \frac{B'}{a_2}\ln t - \frac{C}{a_2 t}. \tag{333}$$

Эта формула будет удобнее для вычислений, если ввести обычные [десятичные] логарифмы (обозначаемые lg) вместо натуральных, описывать температуру в градусах обычной стоградусной шкалы t_C вместо абсолютных температур t и давление в атмосферах p_{at} вместо давления p в рациональной системе единиц. Если также прибавить к обеим частям уравнения логарифм a_s, то получим

$$\lg\frac{(D_2 - D)^2 p_{at}}{2(D - D_1)} = \mathcal{A} + \frac{B'}{a_2}\lg(t_C + 273) - \frac{\mathcal{C}}{t_C + 273}, \tag{334}$$

где $\mathcal{A}$ и $\mathcal{C}$ обозначают константы, значения которых тесно связаны со значениями постоянных A и C.

По молекулярным формулам перекиси азота NO_2 и N_2O_4 мы можем вычислить относительные плотности

$$D_1 = \frac{14+32}{2}\cdot 0{,}0691 = 1{,}589 \quad \text{и} \quad D_2 = \frac{28+64}{2}\cdot 0{,}0691 = 3{,}178. \tag{335}$$

Данные Девилля и Трооста можно удовлетворительно представить уравнением

$$\lg\frac{(3{,}178 - D)^2 p_{at}}{2(D - 1{,}589)} = 9{,}47056 - \frac{3118{,}6}{t_C + 273}, \tag{336}$$

которое дает

$$D = 3{,}178 + \Theta - \sqrt{\Theta(3{,}178 + \Theta)},$$

где

$$\lg\Theta = 9{,}47056 - \frac{3118{,}6}{t_C + 273} - \lg p_{at}.$$

В столбцах первой части таблицы даны температура и давление газа в некоторых экспериментах Девилля и Трооста, относительные плотности, вычисленные по этим значениям с помощью уравнения (336), наблюдаемые относительные плотности и разность между наблюдаемыми и вычисленными относительными плотностями. Можно заметить, что эти разности весьма малы: они ни разу не достигают 0,03 и в среднем едва превосходят 0,01. Значение такого совпадения, оправдывающего гипотезу, на основе которой было установлено уравнение (336), разумеется, снижается из-за того, что две константы в уравнении определялись из этих же экспериментов. Если можно будет показать, что то же самое уравнение дает правильные значения отно-

t_C	p_{at}	D, вычисленная из уравнения (336)	D наблюдаемая	Разность	Наблюдатели
26,7	1	2,676	2,65	—0,026	Девилль, Трост
35,4	1	2,524	2,53	+0,006	»
39,8	1	2,443	2,46	+0,017	»
49,6	1	2,256	2,27	+0,014	»
60,2	1	2,067	2,08	+0,013	»
70,0	1	1,920	1,92	0,000	»
80,6	1	1,801	1,80	—0,001	»
90,0	1	1,728	1,72	—0,008	»
100,1	1	1,676	1,68	+0,004	»
111,3	1	1,641	1,65	+0,009	»
121,5	1	1,622	1,62	—0,002	»
135,0	1	1,607	1,60	—0,007	»
154,0	1	1,597	1,58	—0,017	»
183,2	1	1,592	1,57	—0,022	»
97,5	1	1,687			
97,5	$\frac{10450}{26397}$	1,631	1,783	+0,152	Плейфер, Ванклин
24,5	1	2,711			
24,5	$\frac{18090}{42529}$	2,524	2,52	—0,004	»
11,3	1	2,891			
11,3	$\frac{9265}{44205}$	2,620	2,645	+0,025	»
4,2	1	2,964			
4,2	$\frac{6023}{35438}$	2,708	2,588	—0,120	»

сительных плотностей при давлениях, отличных от тех, для которых определялись константы, то указанное совпадение будет гораздо более весомым.

Плейфер и Ванклин опубликовали [38] четыре результата измерений при различных температурах относительной плотности перекиси азота, смешанной с азотом. Присутствие третьего газа, отличающегося от газов G_1 и G_2 (к которым относятся m_1 и m_2) и нейтрального по отношению к ним (см. замеч. на с. 173), не влияет на соотношения, выражаемые уравнениями (319) и (320), при условии, что под p мы понимаем давление, обусловленное только газами G_1 и G_2, т. е. полное давление за вычетом того давления, которое оказывал бы третий газ, если бы он один занимал такой же объем при той же температуре. Отсюда следует, что соотношения, выражаемые посредством (333), (334) и (336) для перекиси азота, не изменяются в присутствии свободного азота, если под давлением, обозначаемым p или p_{at}, а также неявно содержащемся в символе D (см. уравнение (326), с помощью которого оп-

[38] *Playfair L., Wanklyn J. A.*— Trans. Roy. Soc. Edinb., 1861, 22, p. 441—465.

ределено D), подразумевается полное давление минус давление, обусловленное свободным азотом. Результаты Плейфера и Ванклина приведены во второй части таблицы. Приведенные давления получены в результате вычитания давления, обусловленного свободным азотом, из общего давления. Можно предполагать, что именно уменьшенные значения давления использовались для пересчета результатов наблюдений в те значения наблюдаемых относительных плотностей, которые стоят в таблице. Помимо относительных плотностей, вычисленных с помощью уравнения (336) для температур и (уменьшенных) давлений в эксперименте, в таблице содержатся относительные плотности, вычисленные для тех же температур и давления в одну атмосферу.

Читатель может заметить, что во втором и третьем экспериментах Плейфера и Ванклина имеется очень близкое совпадение между вычисленными и наблюдавшимися значениями D, тогда как в первом и четвертом экспериментах видна значительная разница. Однако вес, который следует приписывать разным опытам, весьма различен. Количества перекиси азота, которые использовались в отдельных экспериментах, составляли соответственно 0,2410; 0,5893; 0,3166 и 0,2016 г. В грубом приближении мы можем принять, что вероятные ошибки определения относительных плотностей обратно пропорциональны этим числам. Это приводит к тому, что вероятная ошибка первого и четвертого экспериментов в два или три раза превосходит ошибку второго и значительно больше, чем ошибка в третьем. Следует также заметить, что в первом из этих экспериментов измеренная относительная плотность 1,783 больше величины 1,687 — относительной плотности, вычисленной с помощью уравнения (336) для температуры, при которой производился опыт, и давления в одну атмосферу. Мы можем считать число 1,687 непосредственно установленным экспериментами Девилля и Трооста, ибо в семи последовательных наблюдениях в этой части эксперимента вычисленные значения относительной плотности отличаются от измеренных меньше чем на 0,01. Если в таком случае мы примем полученные из опыта числа, то следствием смешивания газа с азотом будет увеличение его относительной плотности. Так как этот результат полностью расходится с фактами, наблюдаемыми для других газов, а также для того же самого газа при более низких температурах, как видно из трех других измерений Плейфера и Ванклина, то его нельзя, наверное, принять на основании только одного наблюдения. Поэтому первый эксперимент из этой серии наблюдений невозможно с полным основанием применять для проверки наших уравнений. Подобные соображения относятся и к последнему эксперименту, правда, в несколько меньшей степени. Сравнивая температуры и давления в трех последних экспериментах с измеренными значениями относительной плотности, читатель легко может убедиться, что если мы допустим, что точность измерений в первых двух из этих экспериментов (во втором и третьем, имеющих наибольший вес) была весьма высокой, то последний результат измерений относительной плотности 2,588 является очень заниженным. Действительно, это число должно быть, очевидно, больше, чем величина 2,645, полученная в предыдущем опыте.

Если мы ограничим наше внимание только вторым и третьим экспериментами этой серии, то лучшего согласия нельзя и желать. При этом допущение

ошибок 0,152 и 0,120 (которые, конечно, невелики для такого рода опытов) в первом и четвертом экспериментах не вызывает каких-либо серьезных сомнений в значительной точности второго и третьего экспериментов, если учесть различную степень достоверности этих наблюдений. Однако очень желательно, чтобы соотношение, выраженное посредством (336) или, с большей общностью, (334), подверглось проверке более многочисленными экспериментами.

Следует отметить, что значения давлений в таблице не вполне точны. В опытах Девилля и Трооста газ во время экспериментов находился при истинном атмосферном давлении. Оно менялось от 747 до 764 мм рт. ст. Точное значение давления для каждого эксперимента не приведено. В опытах Плейфера и Ванклина смесь азота и перекиси азота во время эксперимента также находилась при действующем атмосферном давлении. Числа в столбце давлений выражают ту часть полного давления, которая остается после вычитания давления, обусловленного свободным азотом. Однако в опубликованном отчете об экспериментах не содержится никаких сведений о показаниях барометра. Нетрудно видеть, что изменение значения p на 13/760 никоим образом не может привести к изменению значения D, вычисленного с помощью уравнения (336), больше чем на 0,005. В любом из экспериментов Плейфера и Ванклина для того, чтобы значение D изменилось на 0,01, понадобилось бы изменение высоты ртутного столба более чем на 30 мм. Поэтому ошибки, обусловленные этой причиной, не могут быть очень серьезными. При обсуждении экспериментов Девилля и Трооста их можно было бы вовсе избежать, использовав вместо (336) формулу, выражающую связь между относительной плотностью, температурой и истинной плотностью, так как величина, обратная последней, приводится для каждого из экспериментов этой серии. Представляется, однако, разумным несколько пожертвовать точностью ради простоты.

Можно подумать, что результаты обсуждаемых экспериментов лучше описываются формулой, в которой сохранен член, содержащий $\ln t$ (см. уравнение (333)). Однако внимательное изучение чисел в таблице показывает, что при этом не достигается ничего существенного, и поэтому едва ли существуют веские основания для того, чтобы добавлять к расчетной формуле еще одно слагаемое. Как легко может убедиться читатель, любая попытка найти *действительные* значения постоянных A, B' и C в уравнении (333) (в предположении абсолютной применимости такого уравнения к перекиси азота), основываясь на результатах обсуждаемых экспериментов, была бы совершенно ошибочной.

Однако, используя уравнение (336), можно прийти к следующим выводам. Сравнивая с (334), получаем

$$\mathcal{A} + \frac{B'}{a_2} \lg t - \frac{\mathcal{C}}{t} = 9{,}47053 - \frac{3118{,}6}{t}.$$

Это уравнение должно выполняться примерно в интервале температур от 11 до 90° С. (При более высоких температурах относительные плотности меняются с температурой слишком медленно, чтобы обеспечить решающую проверку точности этого соотношения.) С помощью дифференцирования

получаем

$$\frac{MB'}{a_2 t} + \frac{\mathscr{C}}{t^2} = \frac{3118,6}{t^2},$$

где $M = \lg e$ представляет собой модуль десятичной системы логарифмов. Сравнивая теперь уравнения (333) и (334), мы видим что

$$\mathscr{C} = \frac{MC}{a_2} = 0,43429 \frac{C}{a_2}.$$

Следовательно,

$$B't + C = 7181 a_2 = 3590 a_1,$$

что можно считать хорошим приближением при 40 или 50° С и удовлетворительным приближением в указанных выше температурных границах. Величина $B't + C$ представляет собой тепло, которое выделяется при превращении единицы массы NO_2 в N_2O_4 при постоянном давлении. Такое превращение не может происходить при постоянном давлении без изменения температуры, что усложняет экспериментальную проверку последнего уравнения. Но так как по уравнениям (322)

$$B' = B + a_1 - a_2 = B + {}^1/_2 a_1,$$

то для температуры 40° С мы получаем

$$Bt + C = 3434 a_1.$$

Теперь $Bt + C$ представляет собой уменьшение энергии, когда единица массы NO_2 превращается в N_2O_4 без изменения температуры. Поэтому эта величина выражает избыток выделяемого тепла над работой, совершаемой внешними силами, когда масса газа сжимается при постоянной температуре до тех пор, пока единица массы NO_2 не превратится в N_2O_4. Указанная величина сводится к постоянной, если $B = 0$, т. е. если удельные теплоемкости NO_2 и N_2O_4 при постоянном объеме одинаковы. Подобное предположение с теоретической точки зрения было бы проще и, по-видимому, надежнее, чем предположение о $B' = 0$. Если $B = 0$, то $B' = a_2$. Если мы хотим, чтобы это предположение содержалось в уравнении, связывающем D, p и t, то можем подставить

$$6,5228 + \lg(t_C + 273) - \frac{2977,4}{t_C + 273}$$

в правую часть уравнения (336). Относительные плотности, вычисленные по значениям температуры и давления для обсуждаемого эксперимента с помощью уравнения, модифицированного таким образом, будут отличаться от значений относительных плотностей, вычисленных с помощью непреобразованного уравнения, не больше чем на 0,02 для всех случаев или на 0,01 в первой серии экспериментов.

Необходимо заметить следующее. Будем считать справедливым волюметрическое соотношение, выражаемое уравнением (333), которое, очевидно, эквивалентно уравнению, связывающему p, t, v и m (последняя буква обозначает количество газа безотносительно к его молекулярному состоянию),

или же примем справедливость этого уравнения только в определенных температурных пределах и для плотностей меньших, чем некоторая граничная плотность. Будем также предполагать, что между указанными температурными пределами удельная теплоемкость газа при постоянном объеме может считаться постоянной величиной, если газ достаточно разрежен, чтобы можно было допустить, что он полностью состоит из NO_2,— или безотносительно к молекулярному составу газа, когда он разрежен настолько, что его относительная плотность приближается к своему предельному значению D_1. Тогда мы должны также считать справедливыми (внутри тех же границ температуры и плотности) все калориметрические соотношения, которые относятся к идеальным газовым смесям, компоненты которых могут превращаться друг в друга. Эти предпосылки, очевидно, эквивалентны предположению о том, что можно представить себе такой идеальный газ с превращающимися компонентами, что в определенных температурных границах и при плотности, превышающей некоторое граничное значение, соотношение, связывающее p, t и v, будет одним и тем же как для единицы массы этого идеального газа, так и для единичного количества перекиси азота, а при очень большом значении v (в данных температурных границах) будут одинаковы теплоемкости при постоянном объеме идеального и действительного газов. Будем считать t и v независимыми переменными; мы можем равным образом отнести эти буквы, а также p к идеальному и к действительному газам. Однако энтропию η' идеального газа следует отличать от энтропии истинного газа η.

Согласно (88) имеем

$$\partial\eta/\partial v = \partial p/\partial t, \tag{337}$$

поэтому

$$\frac{\partial}{\partial v}\frac{\partial\eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial\eta}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial^2 p}{\partial t^2}. \tag{338}$$

ак как подобное соотношение справедливо и для η', то мы получаем

$$\frac{\partial}{\partial v}\frac{\partial\eta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial v}\frac{\partial\eta'}{\partial t}, \tag{339}$$

что должно выполняться внутри данных границ температуры и плотности. Теперь допустим, что

$$\partial\eta/\partial t = \partial\eta'/\partial t \tag{340}$$

для очень больших значений v при любой температуре внутри данных границ (поскольку обе части этого уравнения представляют собой деленные на t теплоемкости действительного и идеального газов при постоянном объеме). Следовательно, в силу (339) это уравнение должно выполняться в общем случае, если значения температуры и плотности лежат внутри данных границ. Далее, поскольку уравнение типа (337) будет справедливо и для η', то получим

$$\partial\eta/\partial v = \partial\eta'/\partial v. \tag{341}$$

Из двух последних уравнений непосредственно видно, что с точки зрения всех калориметрических соотношений идеальный и действительный газы одинаковы. Более того, энергия и энтропия идеального газа, очевидно, настолько произвольны, что мы можем предположить, что при любых данных t и v они принимают те же значения, что и в реальном газе. Следовательно, в указанных границах энтропии обоих газов одинаковы; а тогда на основании необходимого соотношения

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv$$

энергии этих двух газов тоже одинаковы. Следовательно, фундаментальное уравнение, связывающее энергию, энтропию, объем и количество вещества, должно быть для идеального газа таким же, как и для истинного.

Мы легко можем построить фундаментальное уравнение для идеальной газовой смеси с превращениями между компонентами, которое будет относиться только к равновесным фазам. С этой целью можно использовать уравнения вида (312), чтобы исключить из уравнения вида (273), выражающего связь между давлением, температурой и потенциалами непосредственно взаимодействующих компонентов, столько потенциалов, сколько имеется уравнений типа (312). При этом в уравнении типа (273) сохраняются потенциалы тех компонентов, которые удобно считать элементарными составными частями данной газовой смеси.

В случае бинарной газовой смеси с компонентами, испытывающими превращения, оба компонента будут иметь один и тот же потенциал, который можно обозначить через μ. При этом фундаментальное уравнение выглядит следующим образом:

$$p = a_1 L_1 t^{(c_1+a_1)/a_1} \exp\left(\frac{\mu - E_1}{a_1 t}\right) + a_2 L_2 t^{(c_2+a_2)/c_2} \exp\left(\frac{\mu - E_2}{a_2 t}\right), \tag{342}$$

где

$$L_1 = \exp\left(\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}\right), \qquad L_2 = \exp\left(\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2}\right). \tag{343}$$

Из этого уравнения путем дифференцирования и сравнения с (98) получаем

$$\eta/v = L_1\left(c_1 + a_1 - \frac{\mu - E_1}{t}\right) t^{c_1/a_1} \exp\left(\frac{\mu - E_1}{a_1 t}\right) + \\ + L_2\left(c_2 + a_2 - \frac{\mu - E_2}{t}\right) t^{c_2/a_2} \exp\left(\frac{\mu - E_2}{a_2 t}\right), \tag{344}$$

$$m/v = L_1 t^{c_1/a_1} \exp\left(\frac{\mu - E}{a_1 t}\right) + L_2 t^{c_2/a_2} \exp\left(\frac{\mu - E_2}{a_2 t}\right). \tag{345}$$

Из общего уравнения (93) с помощью предыдущих соотношений легко получается следующее уравнение:

$$\varepsilon/v = L_1 (c_1 t + E_1) t^{c_1/a_1} \exp\left(\frac{\mu - E_1}{a_1 t}\right) + L_2 (c_2 t + E_2) t^{c_2/a_2} \exp\left(\frac{\mu - E_2}{a_2 t}\right). \tag{346}$$

Соотношение, связывающее p, t, v и m, можно получить, исключая μ из (342) и (345). С этой целью можно поступить следующим образом. Из (342)

и (345) получаем

$$p - a_2 t \frac{m}{v} = (a_1 - a_2) L_1 t^{(c_1+a_1)/a_1} \exp\left(\frac{\mu - E_1}{a_1 t}\right), \qquad (347)$$

$$a_1 t \frac{m}{v} - p = (a_1 - a_2) L_2 t^{(c_2+a_2)/a_2} \exp\left(\frac{\mu - E_2}{a_2 t}\right), \qquad (348)$$

а из этих уравнений имеем

$$a_1 \ln\left(p - a_2 t \frac{m}{v}\right) - a_2 \ln\left(a_1 t \frac{m}{v} - p\right) = (a_1 - a_2)\ln(a_1 - a_2) + $$
$$+ a_1 \ln L_1 - a_2 \ln L_2 + (c_1 - c_2 + a_1 - a_2)\ln t - \frac{E_1 - E_2}{t}. \qquad (349)$$

(В том частном случае, когда $a_1 = 2a_2$, это уравнение эквивалентно (333). Используя (347) и (348), мы можем легко исключить μ из (346).

Читатель может заметить, что соотношения, выведенные подобным образом из фундаментального уравнения (342) безотносительно к конкретным свойствам различных компонентов газовой массы, равносильны соотношениям, связанным с фазами рассеянной энергии бинарной газовой смеси, компоненты которой эквивалентны с точки зрения вещества, но не могут превращаться друг в друга. Отличие лишь в том, что уравнения, полученные из (342), не выражают количеств непосредственно участвующих в реакции компонентов, а относятся только к таким свойствам, которые можно непосредственно проверить на опыте, не привлекая какую-либо теорию относительно строения газовой массы.

Практическое применение этих уравнений упрощается при использовании того факта, что отношение a_1/a_2 всегда просто связано с единицей. Когда $a_1 = a_2$, то, обозначая их общее значение через a, получаем согласно (342) и (345)

$$pv = amt, \qquad (350)$$

а согласно (345) и (346)

$$\varepsilon/m = \frac{L_1(c_1 t + E_1) + L_2(c_2 t + E_2)\, t^{(c_2-c_1)/a} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{at}\right)}{L_1 + L_2 t^{(c_2-c_1)/a} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{at}\right)}. \qquad (351)$$

С помощью этого уравнения можно прямо вычислить количество теплоты, которое требуется, чтобы перевести при постоянном объеме данное количество газа от одной заданной температуры к другой. Уравнение (351) показывает, что это количество тепла не зависит от объема газа. Тепло, необходимое для заданного изменения температуры газа при постоянном давлении, можно найти, взяв разность значений величины χ, определенной уравнением (89), для начального и конечного состояний газа. Из (89), (350) и (351) получаем

$$\chi/m = \frac{L_1(c_1 t + at + E_1) + L_2(c_2 t + at + E_2)\, t^{(c_2-c_1)/a} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{at}\right)}{L_1 + L_2 t^{(c_2-c_1)/a} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{at}\right)}. \qquad (352)$$

Дифференцируя два последних уравнения, мы можем непосредственно вычислить удельные теплоемкости газа при постоянных объеме и давлении.

Фундаментальное уравнение идеальной тройной газовой смеси при единственном соотношении, описывающем превращения между компонентами, имеет вид

$$p = a_1 \exp\left(\frac{H_1 - c_1 - a}{a_1}\right) t^{(c_1+a_1)/a_1} \exp\left(\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}\right) + \\ + a_2 \exp\left(\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2}\right) t^{(c_2+a_2)/a_2} \exp\left(\frac{\mu_2 - E_2}{a_2 t}\right) + \\ + a_3 \exp\left(\frac{H_3 - c_3 - a_3}{a_3}\right) t^{(c_3+a_3)/a_3} \exp\left(\frac{\lambda_1\mu_1 + \lambda_2\mu_2 - E_3}{a_3 t}\right), \quad (353)$$

где λ_1 и λ_2 имеют тот же смысл, что и на с. 170.

УСЛОВИЯ ВНУТРЕННЕГО И ВНЕШНЕГО РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ, НАХОДЯЩИХСЯ В КОНТАКТЕ С ЖИДКОСТЯМИ, ПО ОТНОШЕНИЮ КО ВСЕМ ВОЗМОЖНЫМ СОСТОЯНИЯМ ДЕФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ[39] [31]

При рассмотрении физических свойств твердых тел необходимо рассматривать их *состояния деформации*. Говорят, что тело *деформировано*, если относительное положение его частей изменено, а под *состоянием деформации* понимается состояние тела касательно относительного положения его частей. До сих пор мы рассматривали равновесие твердых тел только в том случае, когда их состояние деформации определяется давлением, имеющим одно и то же значение для всех направлений вблизи любой точки. Рассмотрим теперь этот вопрос без подобного ограничения.

Пусть x', y', z' — прямоугольные координаты какой-либо точки твердого тела, которое находится в произвольном, полностью определенном состоянии деформации. Это состояние мы назовем *начальным*. Декартовы координаты x, y, z той же точки тела в состоянии, свойства которого составляют предмет обсуждения, можно считать функциями от x', y', z', причем вид этих функций определяет второе состояние деформации. Для краткости мы можем иногда различать переменное состояние, к которому относятся x, y, z, и постоянное (начальное) состояние, к которому относятся x', y', z', называя их *деформированным* и *недеформированным* состояниями. Однако следует помнить, что эти термины относятся просто к изменению формы, или *деформации*, определяемой функциями, которые выражают соотношения между x, y, z и x', y', z' и не указывают на какие-либо физические свойства тел в двух указанных состояниях, а также не противоречат возможному совпадению этих свойств. Координатные оси, которым соответствуют координаты x, y, z и x', y', z', мы будем обозначать как X, Y, Z и X', Y', Z'. Не является необходимым, да и не всегда удобно считать, что эти системы координат идентичны, однако они должны быть подобными, т. е. совпадать при наложении.

[39] Вся статья первоначально была напечатана в двух частях, разделенных в этом месте. Даты см. в примечании на с. 61.— *Примеч. ред. амер. изд.*

Состояние деформации любого элемента тела определяется значениями частных производных x, y и z по x', y' и z'; так, изменения значений x, y, z при неизменных производных по x', y' и z' соответствуют всего лишь перемещению тела. Если частные производные первого порядка не меняются слишком резко на расстояниях, меньших радиуса заметного молекулярного взаимодействия, то можно считать, что они полностью определяют состояние деформации любого элемента. Имеется девять таких производных

$$\begin{matrix} \frac{\partial x}{\partial x'}, & \frac{\partial x}{\partial y'}, & \frac{\partial x}{\partial z'}, \\ \frac{\partial y}{\partial x'}, & \frac{\partial y}{\partial y'}, & \frac{\partial y}{\partial z'}, \\ \frac{\partial z}{\partial x'}, & \frac{\partial z}{\partial y'}, & \frac{\partial z}{\partial z'}. \end{matrix} \tag{354}$$

Следует заметить, что выписанные величины характеризуют как ориентацию элемента, так и его деформацию, так что нужно задать обе эти величины, чтобы определить все девять производных. Так как возможны три независимых изменения ориентации, не влияющие на деформацию, то деформация элемента, рассматриваемая безотносительно к его положению в пространстве, должна допускать шесть независимых изменений.

Физическое состояние любого заданного элемента твердого тела в любом неизменном состоянии деформации может испытывать еще одно изменение, вызываемое подводом или отбором тепла. Если обозначить через $\varepsilon_{V'}$ и $\eta_{V'}$ энергию и энтропию элемента, деленные на его объем в начальном состоянии, то для любого постоянного состояния деформации будет выполняться соотношение $\delta\varepsilon_{V'} = t\delta\eta_{V'}$.

Но если деформация изменяется, то $\varepsilon_{V'}$ можно считать функцией $\eta_{V'}$ и девяти величин (354). Тогда можно написать

$$\delta\varepsilon_{V'} = t\delta\eta_{V'} + X_{X'}\delta\frac{\partial x}{\partial x'} + X_{Y'}\delta\frac{\partial x}{\partial y'} + X_{Z'}\delta\frac{\partial x}{\partial z'} + Y_{X'}\delta\frac{\partial y}{\partial x'} + $$
$$+ Y_{Y'}\delta\frac{\partial y}{\partial y'} + Y_{Z'}\delta\frac{\partial y}{\partial z'} + Z_{X'}\delta\frac{\partial z}{\partial x'} + Z_{Y'}\delta\frac{\partial z}{\partial y'} + Z_{Z'}\delta\frac{\partial z}{\partial z'}, \tag{355}$$

где $X_{X'}, \ldots, Z_{Z'}$ обозначают частные производные от $\varepsilon_{V'}$ по $\partial x/\partial x', \ldots$ $\ldots, \partial z/\partial z'$. Физический смысл этих величин станет очевидным, если мы применим написанную формулу к элементу, который в начальном состоянии представляет собой прямоугольный параллелепипед с ребрами dx', dy', dz', и предположим, что после деформации грань, на которой x' имеет меньшее постоянное значение, остается фиксированной, тогда как противоположная грань движется параллельно оси X. Если предположим также, что элементу не сообщается тепло, то, умножая на dx', dy', dz', получим

$$\delta\varepsilon_{V'}\, dx'\, dy'\, dz' = X_{X'}\delta\frac{\partial x}{\partial x'}\, dx'\, dy'\, dz'.$$

Левая часть этого уравнения, очевидно, представляет собой работу, совершаемую над выделенным элементом окружающими его элементами, поэтому и правая часть должна иметь то же значение. Так как силы, действующие на

противоположные грани элементарного параллелепипеда, следует считать равными и противоположными, то вся совершаемая работа равна нулю, за исключением работы для грани, которая движется параллельно X. А поскольку $\delta \frac{\partial x}{\partial x'} dx'$ представляет собой расстояние, пройденное этой гранью, то величина $X_{X'} dy' dz'$ должна равняться компоненту силы, действующей на эту грань, параллельному оси X. И поэтому вообще если под положительной стороной поверхности, для которой x' постоянно, мы понимаем ту, где x' имеет большее значение, то можно сказать, что $X_{X'}$ обозначает направленную вдоль X составляющую силы, действующей со стороны вещества, находящегося с положительной стороны поверхности, на которой x' постоянно, на вещество, лежащее по отрицательную сторону этой поверхности. При этом сила отнесена к единице площади поверхности в начальном состоянии. То же самое можно сказать mutatis mutandis [40] по поводу других обозначений того же типа. Для обозначения суммирования по величинам, относящимся к осям X, Y, Z и X', Y' Z' соответственно, удобно использовать символы Σ и Σ'. Имея это в виду, можно написать

$$\delta\varepsilon_{V'} = t\delta\eta_{V'} + \sum \sum{}' \left(X_{X'} \delta \frac{\partial x}{\partial x'} \right). \tag{356}$$

Это выражение есть полное значение вариации $\varepsilon_{V'}$ для данного элемента твердого тела. Если умножить его на $dx'dy'dz'$ и проинтегрировать по всему объему тела, то мы получим вариацию полной энергии тела, когда количество вещества в нем считается неизменным. Но если предполагать, что количество вещества в теле увеличивается или уменьшается через поверхность (причем добавляемое вещество непрерывно по природе и состоянию с той частью тела, к которой оно присоединяется), то для получения полного значения вариации энергии тела мы должны прибавить интеграл

$$\int \varepsilon_{V'} \delta N' Ds',$$

где Ds' обозначает элемент поверхности, измеренный в начальном состоянии, а $\delta N'$ — вариацию положения этой поверхности (вследствие добавления или изъятия вещества), измеренную по наружной нормали к поверхности, соответствующей начальному состоянию. Поэтому полное значение вариации внутренней энергии твердого тела имеет вид

$$\iiint t\delta\eta_{V'}\, dx'\, dy'\, dz' + \iiint \sum \sum{}' \left(X_{X'} \delta \frac{\partial x}{\partial x'} \right) dx'\, dy'\, dz' + \int \varepsilon_{V'} \delta N' Ds'. \tag{357}$$

Этот вывод совершенно не зависит от какого бы то ни было предположения относительно гомогенности твердого тела.

Чтобы получить условия равновесия для находящихся в соприкосновении твердой и жидкой масс, следует принять, что вариация энергии всей системы положительна или равна нулю. Но так как условия равновесия для жидкостей уже были изучены, то здесь нам нужно отыскать только условия равновесия для внутренней части твердой массы и для поверхностей, по кото-

[40] Внося соответствующие изменения (*лат.*).— *Примеч. ред.*

рым она соприкасается с жидкостями. Рассматривать для этого вариации энергии жидкости необходимо лишь постольку, поскольку они непосредственно связаны с изменениями, происходящими в твердом теле. Мы можем предположить, что твердое тело вместе с той порцией жидкости, с которой оно находится в непосредственной близости, заключено в жесткую оболочку, непроницаемую для вещества и тепла, к которой твердое тело жестко прикреплено во всех точках соприкосновения. Предположим также, что между оболочкой и твердым телом в узкой, заполненной жидкостью области или нескольких областях не происходит переноса вещества или тепла через любые поверхности, образованные движением нормалей к поверхности твердого тела, поскольку члены в условии равновесия, соответствующие таким процессам, можно опустить благодаря внутреннему равновесию жидкостей. Следует заметить, что этот метод превосходно применим и в том случае, когда жидкая масса полностью заключена в твердом теле. При этом отдельная часть оболочки необходима для того, чтобы отделить основную массу жидкости от малого количества жидкости, примыкающей к твердому телу. Только эту малую часть жидкости мы и должны рассматривать. Теперь согласно уравнению (13) вариация энергии жидкой массы будет

$$\int^{F} t\delta D\eta - \int p\delta Dv + \sum\nolimits_1 \int \mu_1 \delta D m_1, \tag{358}$$

где $\int^{F}$ обозначает интегрирование по всем элементам жидкости (внутри оболочки), а Σ_1 обозначает суммирование по всем тем независимо изменяющимся компонентам жидкости, из которых состоит твердое тело. Если твердое тело не содержит веществ, которые являются действительными или возможными компонентами данной жидкости (см. с. 69), этот член следует опустить.

Если мы хотим учесть силу тяжести, то можно принять, что она действует в отрицательном направлении оси Z. Очевидно, что для всей рассматриваемой массы вариация энергии, обусловленной силой тяжести, есть просто

$$\iiint g\Gamma'\delta z dx' dy' dz', \tag{359}$$

где g обозначает ускорение силы тяжести, а Γ' — плотность элемента тела в начальном состоянии. Трехкратное интегрирование, как и прежде, распространяется на все твердое тело.

Тогда в качестве общего условия равновесия получаем

$$\iiint t\delta\eta_{V'}\, dx'\, dy'\, dz' + \iiint \sum \sum{}' \left(X_{X'}\delta \frac{\partial x}{\partial x'}\right) dx'\, dy'\, dz' + \\ + \iiint g\Gamma'\delta z\, dx'\, dy'\, dz' + \int \varepsilon_{V'}\delta N' Ds' + \\ + \int^{F} t\delta D\eta - \int^{F} p\delta Dv + \sum\nolimits_1 \int^{F} \mu_1 \delta D m_1 \geqslant 0. \tag{360}$$

Дополнительными условиями, которым подчиняются эти вариации, являются следующие:

(1) условие, выражающее постоянство полной энтропии,

$$\iiint \delta\eta_{V'}\,dx'\,dy'\,dz' + \int \eta_{V'}\delta N' Ds' + \int^{F} \delta D\eta = 0; \quad (361)$$

(2) уравнение, связывающее значение δDv для произвольного элемента жидкости с изменениями, происходящими в твердом теле:

$$\delta Dv = -(\alpha\delta x + \beta\delta y + \gamma\delta z)\,Ds - v_{V'}\delta N' Ds', \quad (362)$$

где α, β, γ обозначают направляющие косинусы нормали к поверхности тела в состоянии, к которому относятся x, y, z; Ds — элемент поверхности в этом состоянии, соответствующий Ds' в начальном состоянии, и $v_{V'}$ — объем элемента твердого тела, деленный на его объем в начальном состоянии;

(3) уравнения, которые показывают, как значения δDm_1, δDm_2, ... для любого элемента жидкости связаны с изменениями в твердом теле:

$$\begin{aligned} \delta Dm_1 &= -\Gamma_1'\delta N' Ds', \\ \delta Dm_2 &= -\Gamma_2'\delta N' Ds', \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{aligned} \quad (363)$$

где Γ_1', Γ_2', ... обозначают парциальные плотности отдельных компонентов твердого тела в начальном состоянии.

Теперь, поскольку вариации энтропии не зависят ни от каких других вариаций, то условие равновесия (360), рассматриваемое совместно с дополнительным условием (361), очевидно, приводит к требованию, чтобы для всей системы было

$$t = \text{const}. \quad (364)$$

Поэтому мы можем воспользоваться (361), чтобы исключить из (360) четвертый и пятый интегралы. Если умножить (362) на p и проинтегрировать по всей поверхности твердого тела, а также жидкости, находящейся в соприкосновении с ним, то мы получим уравнение

$$\int^{F} p\delta Dv = -\int p(\alpha\delta x + \beta\delta y + \gamma\delta z) - \int p v_{V'}\delta N' Ds', \quad (365)$$

с помощью которого можно исключить из (360) шестой интеграл. Умножая уравнения (363) соответственно на μ_1, μ_2, ..., складывая их и интегрируя, получим уравнение

$$\sum_1 \int^{F} \mu_1 \delta Dm_1 = -\int \sum_1 (\mu_1\Gamma_1')\,\delta N' Ds, \quad (366)$$

с помощью которого можно исключить последний интеграл в (360).

Таким образом, условие равновесия приводится к виду

$$\iiint \sum\sum{}' \left(X_{X'}\delta\frac{\partial x}{\partial x'}\right) dx'\,dy'\,dz' + \iiint g\Gamma'\delta z\,dx'\,dy'\,dz' + \\ + \int \varepsilon_{V'}\delta N'Ds' - \int t\eta_{V'}\delta N'Ds' + \int p\,(\alpha\delta x + \beta\delta y + \gamma\delta z)\,Ds + \\ + \int pv_{V'}\delta N'Ds' - \int \sum{}_1 (\mu_1\Gamma_1')\,\delta N'Ds' \geqslant 0, \tag{367}$$

где вариации уже не зависят от наложенных условий, а единственными величинами, относящимися к жидкостям, являются μ_1, μ_2, . . .

Теперь, согласно обычному методу исчисления вариаций, обозначив направляющие косинусы нормали к поверхности твердого тела в начальном состоянии через α', β', γ', мы получим

$$\iiint X_{X'}\delta\frac{\partial x}{\partial x'}\,dx'\,dy'\,dz' = \int \alpha' X_{X'}\delta x Ds' - \iiint \frac{\partial X_{X'}}{\partial x'}\,\delta x\,dx'\,dy'\,dz'. \tag{368}$$

Нетрудно написать аналогичные выражения для других частей, на которые можно разбить первый интеграл в (367). Таким образом, условие равновесия приводится к виду

$$\iiint \sum\sum{}' \left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial x'}\,\delta x\right) dx'\,dy'\,dz' + \iiint g\Gamma'\delta z\,dx'\,dy'\,dz' + \\ + \int \sum\sum{}' (\alpha' X_{X'}\delta x)\,Ds' + \int p \sum (\alpha\delta x)\,Ds + \\ + \int \left[\varepsilon_{V'} - t\eta_{V'} + pv_{V'} - \sum{}_1 (\mu_1\Gamma_1')\right] \delta N'Ds' \geqslant 0. \tag{369}$$

Следует заметить, что если твердая масса не является всюду непрерывной по своей природе и состоянию, то поверхностный интеграл в (369) необходимо брать не только по внешней поверхности твердого тела, но и по всем поверхностям разрыва внутри него, причем для каждой из двух масс, разделенных поверхностью. Для того чтобы удовлетворить условию равновесия, понимаемому таким образом, необходимо и достаточно выполнения следующих равенств: в каждой точке твердой массы

$$\sum\sum{}' \left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial x'}\,\delta x\right) - g\Gamma'\delta z = 0; \tag{370}$$

во всех точках поверхностей соприкосновения твердого тела с жидкостью

$$Ds' \sum\sum{}' (\alpha' X_{X'}\delta x) + Dsp \sum (\alpha\delta x) = 0 \tag{371}$$

и

$$[\varepsilon_{V'} - t\eta_{V'} + pv_{V'} - \textstyle\sum_1 (\mu_1\Gamma_1')]\,\delta N' \geqslant 0, \tag{372}$$

а также в любой точке всех внутренних поверхностей разрыва

$$\sum\sum{}' (\alpha' X_{X'}\delta x)_1 + \sum\sum{}' (\alpha' X_{X'}\delta x)_2 = 0, \tag{373}$$

где цифрами внизу отмечены выражения, которые относятся к массам, находящимся по разные стороны поверхности разрыва.

Уравнение (370) представляет собой механические условия внутреннего равновесия непрерывного твердого тела под действием силы тяжести. Если подробно расписать первый член и приравнять по отдельности нулю коэффициенты при δx, δy и δz, то получим

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial X_{X'}}{\partial x'} + \frac{\partial X_{Y'}}{\partial y'} + \frac{\partial X_{Z'}}{\partial z'} = 0,\\
&\frac{\partial Y_{X'}}{\partial x'} + \frac{\partial Y_{Y'}}{\partial y'} + \frac{\partial Y_{Z'}}{\partial z'} = 0,\\
&\frac{\partial Z_{X'}}{\partial x'} + \frac{\partial Z_{Y'}}{\partial y'} + \frac{\partial Z_{Z'}}{\partial z'} = g\Gamma'.
\end{aligned} \tag{374}$$

Левая часть любого из этих уравнений, умноженная на $dx'dy'dz'$, представляет собой, очевидно, сумму проекций на одну из осей X, Y, Z сил, действующих на шесть граней элемента $dx'dy'dz'$ со стороны соседних элементов.

Так как состояние, которое мы назвали начальным, является произвольным, то для некоторых целей может быть удобным считать, что оно совпадает с состоянием, к которому относятся x, y, z, а оси X', Y', Z' совпадают с осями X, Y, Z. При этом частном предположении величины $X_{X'}, \ldots, Z_{Z'}$ можно записать как $X_X, \ldots, Z_Z$. Поскольку

$$X_{Y'} = \frac{\partial \varepsilon_{V'}}{\partial\left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)} \quad \text{и} \quad Y_{X'} = \frac{\partial \varepsilon_{V'}}{\partial\left(\frac{\partial y}{\partial x'}\right)}$$

и поскольку, когда состояния x, y, z и x', y', z', а также оси X, Y, Z и X', Y', Z' совпадают, величины $d\frac{\partial x}{\partial y'}$ и $d\frac{\partial y}{\partial x'}$ представляют собой смещения, отличающиеся друг от друга только поворотом, должно выполняться равенство

$$X_Y = Y_X, \tag{375}$$

и по аналогичным причинам

$$Y_Z = Z_Y, \qquad Z_X = X_Z. \tag{376}$$

Шесть величин: X_X; Y_Y; Z_Z; X_Y или Y_X; Y_Z или Z_X; а также Z_X или X_Z — называются *декартовыми компонентами напряжений*, при этом первые три называются *нормальными напряжениями*, а три последние — *касательными напряжениями*. Поэтому механические условия внутреннего равновесия твердого тела, испытывающего действие силы тяжести, можно выразить уравнениями

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial X_X}{\partial x} + \frac{\partial X_Y}{\partial y} + \frac{\partial X_Z}{\partial z} = 0,\\
&\frac{\partial Y_X}{\partial x} + \frac{\partial Y_Y}{\partial y} + \frac{\partial Y_Z}{\partial z} = 0,\\
&\frac{\partial Z_X}{\partial x} + \frac{\partial Z_Y}{\partial y} + \frac{\partial Z_Z}{\partial z} = g\Gamma,
\end{aligned} \tag{377}$$

где Г означает плотность элемента, к которому относятся эти символы. Уравнения (375), (376) следует считать скорее необходимыми соотношениями (когда $X_X, \ldots, Z_Z$ считаются внутренними силами, определяемыми состоянием деформации твердого тела), чем условиями равновесия. Эти уравнения выполняются и для твердого тела, которое не находится в равновесии, например для такого, в котором распространяются колебания, в отличие от уравнений (377).

Уравнение (373) выражает механические условия равновесия для поверхности разрыва внутри твердого тела. Положив коэффициенты при δx, δy, δz по отдельности равными нулю, мы получаем

$$\begin{gathered}(\alpha' X_{X'} + \beta' X_{Y'} + \gamma' X_{Z'})_1 + (\alpha' X_{X'} + \beta' X_{Y'} + \gamma' X_{Z'})_2 = 0,\\ (\alpha' Y_{X'} + \beta' Y_{Y'} + \gamma' Y_{Z'})_1 + (\alpha' Y_{X'} + \beta' Y_{Y'} + \gamma' Y_{Z'})_2 = 0,\\ (\alpha' Z_{X'} + \beta' Z_{Y'} + \gamma' Z_{Z'})_1 + (\alpha' Z_{X'} + \beta' Z_{Y'} + \gamma' Z_{Z'})_2 = 0.\end{gathered} \tag{378}$$

Если α', β', γ' обозначают направляющие косинусы нормали к положительной стороне любой поверхности внутри твердого тела в начальном состоянии, то выражение вида

$$\alpha' X_{X'} + \beta' X_{Y'} + \gamma' X_{Z'} \tag{379}$$

представляет собой направленную вдоль X составляющую силы, действующей на поверхность в деформированном состоянии со стороны вещества, которое находится с положительной стороны, отнесенную к единице площади, измеренной в начальном состоянии. Это становится очевидным, если заметить, что при оценке силы, действующей на любую поверхность, можно заменить данную поверхность некоторой ломаной поверхностью, состоящей из элементов, для каждого из которых либо x', либо y', либо z' постоянны. Применительно к поверхности, ограничивающей твердое тело или какую-нибудь часть твердого тела, которая может не быть непрерывным продолжением других частей, если, как обычно, нормаль направлена наружу, то же самое выражение (379), взятое с отрицательным знаком, представляет собой параллельную оси X составляющую силы, которая действует на поверхность (на единицу площади, измеренной в начальном состоянии) со стороны внутренних областей твердого тела или рассматриваемой части. Поэтому уравнения (378) выражают то условие, что сила, которая действует на поверхность разрыва со стороны вещества, находящегося по одну сторону от поверхности, и которая определяется состоянием деформации этого вещества, должна быть равна и противоположна силе, действующей со стороны вещества, лежащего по другую сторону. Так как

$$(\alpha')_1 = -(\alpha')_2, \quad (\beta')_1 = -(\beta')_2, \quad (\gamma')_1 = -(\gamma')_2,$$

то мы можем также написать

$$\alpha' (X_{X'})_1 + \beta' (X_{Y'})_1 + \gamma' (X_{Z'})_1 = \alpha' (X_{X'})_2 + \beta' (X_{Y'})_2 + \gamma' (X_{Z'})_2, \tag{380}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots ,$$

где знаки величин α', β', γ' определяются направлением нормали в какой-нибудь из сторон поверхности разрыва.

Равенство (371) выражает механическое условие равновесия для поверхности соприкосновения твердого тела с жидкостью. Оно включает в себя отдельные уравнения

$$
\begin{aligned}
\alpha'(X_{X'})_1 + \beta' X_{Y'} + \gamma' X_{Z'} &= -\alpha p \frac{Ds}{Ds'}, \\
\alpha' Y_{X'} + \beta' Y_{Y'} + \gamma' Y_{Z'} &= -\beta p \frac{Ds}{Ds'}, \qquad (381) \\
\alpha' Z_{X'} + \beta' Z_{Y'} + \gamma' Z_{Z'} &= -\gamma p \frac{Ds}{Ds'},
\end{aligned}
$$

где дробь Ds/Ds' обозначает отношение площадей одного и того же элемента поверхности в деформированном и недеформированном состояниях твердого тела. Эти уравнения, очевидно, выражают тот факт, что сила, действующая со стороны внутренней части твердого тела на элемент его поверхности и определяемая деформацией тела, должна быть нормальна к поверхности и равна (но противоположно направлена) давлению, оказываемому жидкостью на этот же элемент поверхности.

Если мы хотим заменить α и Ds направляющими косинусами α', β', γ', а также величинами, характеризующими деформацию элемента, то можно использовать следующие соображения. Произведение αDs является проекцией элемента Ds на плоскость Y-Z. Далее, поскольку отношение Ds/Ds' не зависит от формы элемента, мы можем предположить, что этот элемент обладает любой удобной для нас формой. Допустим, что он вырезан на поверхности тремя плоскостями $x' = \text{const}$, $y' = \text{const}$, $z' = \text{const}$. Обозначим части каждой из этих плоскостей, заключенные между двумя другими и поверхностью тела, через L, M и N или L', M' и N' в зависимости от того, идет ли речь о деформированном или недеформированном состоянии тела. Площади L', M' и N' равны, очевидно, $\alpha' Ds'$, $\beta' Ds'$ и $\gamma' Ds'$, а сумма проекций L, M и N на любую плоскость равна проекции Ds' на эту плоскость, так как L, M и N образуют с Ds некоторую объемную фигуру. (В подобных рассуждениях следует различать *стороны* поверхностей. Если нормаль к Ds направлена наружу по отношению к малой объемной фигуре, то нормали к L, M и N должны быть направлены внутрь, и наоборот.) Участок L' представляет собой прямоугольный треугольник, взаимно перпендикулярные стороны которого можно обозначить dy' и dz'. Проекция L на плоскость Y-Z также будет треугольником, угловые точки которого определяются координатами

$$
y, z; \qquad y + \frac{\partial y}{\partial y'} dy', \qquad z + \frac{\partial z}{\partial y'} dy'; \qquad y + \frac{\partial y}{\partial z'} dz', \qquad z + \frac{\partial z}{\partial z'} dz';
$$

площадь такого треугольника равна

$$
\frac{1}{2}\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'} - \frac{\partial z}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial z'}\right) dy'\, dz'
$$

или, поскольку $\frac{1}{2} dy' dz'$ представляет собой площадь L',

$$
\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'} - \frac{\partial z}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial z'}\right) \alpha' Ds'
$$

(тот факт, что это выражение имеет правильный знак, выясняется, если предположить на мгновенье, что деформация исчезла). Площади проекций M и N на ту же плоскость можно получить, заменив в этом выражении y', z' и α' на z', x' и β', а также на x', y' и γ'. Сумму всех трех выражений можно подставить в (381) вместо αDs.

Будем употреблять в дальнейшем символ Σ' для обозначения суммы трех членов, полученных циклической перестановкой величин, относящихся к осям X', Y', Z' (т. е. последовательной заменой x', y', z' на y', z', x' и z', x', y' вместе с подобными заменами для α', β', γ' и других величин, относящихся к этим осям). Знак Σ пусть обозначает сумму трех членов, полученных такой же циклической перестановкой величин, относящихся к осям X, Y, Z. Это просто обобщение нашего прежнего применения таких же символов.

С учетом этих обозначений уравнения (381) можно привести к виду

$$\sum{}'(\alpha' X_{X'}) + p\sum{}'\left\{\alpha'\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'} - \frac{\partial z}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial z'}\right)\right\} = 0, \tag{382}$$

. . . .

Формула (372) выражает дополнительное условие равновесия по отношению к растворению твердого тела или его росту без нарушения непрерывности. Если твердое тело целиком состоит из веществ, являющихся действительными компонентами жидкости, а пассивные сопротивления, затрудняющие образование или растворение твердого тела, отсутствуют, то $\delta N'$ может иметь как положительные, так и отрицательные значения, и мы должны положить

$$\varepsilon_{V'} - t\eta_{V'} - pv_{V'} = \sum\nolimits_1 (\mu_1 \Gamma_1'). \tag{383}$$

Но если некоторые из компонентов твердого тела являются только возможными компонентами (см. с. 69) жидкости, то $\delta N'$ не может принимать положительных значений, так как количество твердой массы не может возрастать. В этом случае для равновесия достаточно, чтобы выполнялось неравенство

$$\varepsilon_{V'} - t\eta_{V'} + pv_{V'} \leqslant \sum\nolimits_1 (\mu_1 \Gamma_1'). \tag{384}$$

Чтобы записать условие (383) в виде, не зависящем от начального состояния, мы можем использовать символы ε_V, η_V, Γ_1, . . . для обозначения плотности энергии, энтропии, а также плотностей отдельных веществ, входящих в состав твердого тела, состояние которого *изменяется*. После деления уравнения на $v_{V'}$ получаем

$$\varepsilon_V - t\eta_V + p = \sum\nolimits_1 (\mu_1 \Gamma_1). \tag{385}$$

Надо помнить, что суммирование производится по различным компонентам твердого тела. Если твердое тело имеет повсюду одинаковый состав либо если мы хотим рассмотреть соприкосновение твердого тела с жидкостью только в одной точке, то можно считать, что твердое тело состоит из одного-единственного вещества. Если обозначить потенциал этого вещества в жидкости через μ_1, а плотность твердого тела в меняющемся состоянии через Γ

(при этом Γ', как и раньше, будет обозначать его плотность в начальном состоянии), то получим

$$\varepsilon_{V'} - t\eta_{V'} + pv_{V'} = \mu_1\Gamma' \tag{386}$$

и

$$\varepsilon_V - t\eta_V + p = \mu_1\Gamma. \tag{387}$$

Рассматривая это условие, для определенности применим его к случаю твердого тела, вещество и состояние деформации которого гомогенны. Обозначив энергию, энтропию, объем и массу этого тела через ε, η, v и m, получим

$$\varepsilon - t\eta + pv = \mu_1 m. \tag{388}$$

Условия механического равновесия для поверхности соприкосновения твердой массы с жидкостью требуют, чтобы действующее на поверхность растягивающее напряжение, определяемое состоянием деформации твердого тела, было нормально к поверхности. Это условие всегда удовлетворяется для трех взаимно перпендикулярных поверхностей. При доказательстве этого хорошо известного утверждения мы ничего не потеряем в общности, если предположим, что начальное состояние, являющееся произвольным, совпадает с рассматриваемым состоянием, причем оси координат, соответствующие этим состояниям, также совпадают. Тогда для нормальной составляющей растягивающего напряжения, отнесенного к единице площади и действующего на любую поверхность, для которой направляющие косинусы равны α, β, γ, получим (ср. (379), а по поводу обозначений X_X, . . . см. с. 192).

$$S = \alpha(\alpha X_X + \beta X_Y + \gamma X_Z) + \beta(\alpha Y_X + \beta Y_Y + \gamma Y_Z) + \gamma(\alpha Z_X + \beta Z_Y + \gamma Z_Z),$$

или согласно (375), (376)

$$S = \alpha^2 X_X + \beta^2 Y_Y + \gamma^2 Z_Z + 2\alpha\beta X_Y + 2\beta\gamma Y_Z + 2\gamma\alpha Z_X. \tag{389}$$

Мы можем также выбрать любые удобные нам направления для осей координат. Пусть направление оси X выбрано так, что значение S для поверхности, перпендикулярной этой оси, не меньше, чем для любой другой поверхности, а направление оси Y (которая предполагается перпендикулярной к X) таково, что значение S для поверхности, перпендикулярной Y, не меньше, чем для любой другой поверхности, пересекающей ось X. Тогда, обозначив через $\partial S/\partial\alpha$, $\partial S/\partial\beta$, $\partial S/\partial\gamma$ производные, полученные из последнего уравнения, если считать α, β и γ *независимыми* переменными, получим

$$\frac{\partial S}{\partial\alpha}d\alpha + \frac{\partial S}{\partial\beta}d\beta + \frac{\partial S}{\partial\gamma}d\gamma = 0$$

при

$$\alpha\, d\alpha + \beta\, d\beta + \gamma\, d\gamma = 0$$

и

$$\alpha = 1, \qquad \beta = 0, \qquad \gamma = 0.$$

Т. е.

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial S}{\partial \gamma} = 0,$$

если

$$\alpha = 1, \qquad \beta = 0, \qquad \gamma = 0.$$

Следовательно,

$$X_Y = 0 \quad \text{и} \quad Z_X = 0. \tag{390}$$

Кроме того,

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial S}{\partial \gamma} d\gamma = 0,$$

если

$$\alpha = 0, \qquad d\alpha = 0,$$

$$\beta d\beta + \gamma d\gamma = 0$$

и

$$\beta = 1, \qquad \gamma = 0.$$

Поэтому

$$Y_Z = 0. \tag{391}$$

Следовательно, когда координатные оси имеют выбранные направления, называемые *главными осями напряжений*, декартовы компоненты растягивающих напряжений, действующих на любую поверхность (α, β, γ), равны согласно (379)

$$\alpha X_X, \qquad \beta Y_Y, \qquad \gamma Z_Z. \tag{392}$$

Поэтому растягивающие напряжения на любой поверхности нормальны к этой поверхности в следующих случаях:

(1) когда эта поверхность перпендикулярна к одной из главных осей напряжений;

(2) если два [из трех] *главных растягивающих напряжений* X_X, Y_Y, Z_Z равны, то когда поверхность перпендикулярна плоскости, содержащей две оси, соответствующие этим напряжениям (в этом случае растягивающее напряжение на любой такой поверхности равно общему значению этих двух главных растягивающих напряжений);

(3) если все главные растягивающие напряжения равны между собой, то растягивающие напряжения равны на всех поверхностях и нормальны к ним.

Следует отметить, что во втором и третьем случаях положение главных осей напряжений является частично или полностью неопределенным (так что можно считать эти случаи включенными в первый), однако значения главных растягивающих напряжений всегда определены, хотя и не всегда различны.

Поэтому если твердое тело, гомогенное с точки зрения состава и состояния деформации, ограничено шестью поверхностями, перпендикулярными к главным осям напряжений, то условия механического равновесия для этих поверхностей могут выполняться при контакте с жидкостями, оказывающи-

ми на поверхности соответствующие давления (см. (381)), которые, вообще говоря, различны для разных пар противоположных сторон. Эти давления можно обозначить через p', p'', p'''. (Указанные давления равны главным растягивающим напряжениям в твердом теле, взятым с противоположным знаком.) Тогда с учетом тенденции твердой массы к растворению для равновесия необходимо, чтобы потенциал вещества твердого тела в жидкостях имел значения μ_1', μ_1, μ_1'', которые определяются уравнениями

$$\varepsilon - t\eta + p'v = \mu_1' m, \tag{393}$$

$$\varepsilon - t\eta + p''v = \mu_1'' m, \tag{394}$$

$$\varepsilon - t\eta + p'''v = \mu_1''' m. \tag{395}$$

Эти значения потенциала, как следует заметить, полностью определяются природой и состоянием твердого тела, а их разности равны разностям соответствующих давлений, деленным на плотность твердого вещества.

Интересно сравнить один из этих потенциалов, например μ_1, с потенциалом (того же вещества) в жидкости, которая находится при той же температуре t и давлении p' в равновесии с тем же самым твердым телом, на все стороны которого действует давление p'. Если обозначить значения, которые при этом предположении примут ε, η, v и μ_1, через $[\varepsilon]_{p'}$, $[\eta]_{p'}$, $[v]_{p'}$ и $[\mu_1]_{p'}$, то получим

$$[\varepsilon]_{p'} - t\,[\eta]_{p'} + p'\,[v]_{p'} = [\mu_1]_{p'}\,m. \tag{396}$$

Вычитая это выражение из (393), получаем

$$\varepsilon - [\varepsilon]_{p'} - t\eta + t\,[\eta]_{p'} + p'v - p'\,[v]_{p'} = \mu_1 m - [\mu_1]_{p'}\,m. \tag{397}$$

Из определений энергии и энтропии немедленно следует, что первые четыре члена этого уравнения представляют собой работу, совершаемую над твердым телом при переводе его из состояния гидростатического напряжения во второе из описанных состояний без изменения температуры. Разность $p'v - p'\,[v]_{p'}$, очевидно, обозначает работу, которая затрачивается во время этого процесса на перемещение жидкости, находящейся при давлении p' и окружающей твердое тело. Поэтому левая часть уравнения (397) представляет собой полную работу, совершаемую при переводе твердого тела, *окруженного жидкостью при давлении* p', из состояния гидростатического напряжения p' в состояние с напряжениями p', p'', p'''. Эта величина обязательно положительна, исключая, разумеется, предельный случай $p' = p'' = p'''$. Если количество вещества в твердом теле равно единице, то необходимое для поддержания равновесия возрастание потенциала этого вещества в жидкости с той стороны твердого тела, где давление не изменяется, равно описанной выше произведенной работе. Следовательно, μ_1' больше, чем $[\mu_1]_{p'}$, и по аналогичной причине μ_1'' превышает то значение потенциала, которое было бы необходимо для равновесия, если бы на твердое тело действовало однородное давление p'', а μ_1''' превышает значение потенциала, необходимое для равновесия, если на твердое тело действует однородное давление p'''. Другими словами (приспосабливая формулировку к тому

случаю, который можно считать наиболее общим, а именно когда жидкости содержат вещество твердого тела, но не состоят только из этого вещества), все жидкости, находящиеся в равновесии с твердым телом, перенасыщены его веществом, исключая случай, когда твердое тело находится под действием гидростатического давления. Поэтому если в любой из этих жидкостей находится какой-нибудь маленький кусочек твердого вещества того же типа под действием гидростатического давления со стороны жидкости, то он будет стремиться увеличиваться. Если даже нет такого кусочка, то, хотя и должно наблюдаться полное равновесие тенденций твердого тела к растворению или к увеличению массы в результате нарастания такого же деформированного вещества, все же присутствие твердого тела, подвергающегося действию искривляющих напряжений, несомненно, облегчит образование твердого тела, испытывающего на своей поверхности действие только гидростатического давления, причем в случае аморфного тела облегчит, по-видимому, в той же степени, как если бы тело подвергалось действию только гидростатического давления. Отсюда в некоторых случаях (а может быть, и всегда) вытекает следующее необходимое условие равновесия для ситуаций, когда жидкость и аморфное тело, которое может образоваться из нее, соприкасаются друг с другом: напряжение в твердом теле на поверхности его соприкосновения с жидкостью должно быть равно гидростатическому давлению.

Рассмотрим теперь случай твердого тела, обладающего непрерывной кристаллической структурой, которое подвергается действию искривляющих напряжений и находится в контакте с растворами, удовлетворяющими выведенным ранее условиям. В этом случае, хотя кристаллы в гидростатически-напряженном состоянии и начнут, разумеется, образовываться на поверхности твердого тела (при условии, что искривляющие напряжения и, следовательно, перенасыщение жидкости весьма значительны) ранее, чем они начнут образовываться внутри жидкости или на поверхностях большинства других тел, все же в определенных пределах следует считать выполненными соотношения, выраженные уравнениями (393)—(395), особенно когда растворы таковы, что легко могут пересыщаться [41].

Представляет интерес сравнить изменение p — давления в жидкости, которое частично определяет напряжения и состояние деформации твердого тела,— с другими изменениями напряжений или деформаций в твердом теле применительно к соотношению, выраженному уравнением (388). Чтобы исследовать этот вопрос с полной общностью, мы можем поступить следующим образом.

Рассмотрим такое количество твердого тела, которое в начальном состоянии имеет форму куба, ребра которого имеют единичную длину и параллельны осям координат. Мы можем предположить, что это кубическое тело гомогенно по своей природе и по состоянию деформации как в исходном, так и

[41] Влияние искривляющих напряжений в твердом теле на явления кристаллизации и плавления, так же как влияние изменения гидростатического давления, одинакового для твердого тела и для жидкости, было впервые описано профессором Джеймсом Томсоном: *Thomson James*.— Trans. Roy. Soc. Edinb., 1849, 16, p. 575 и Proc. Roy. Soc., 1860—1862, 11, p. 473 или Phil. Mag., 1862, ser. 4, 24, p. 395.

меняющемся состоянии. (Это предположение не приводит к какой-либо потере общности, так как мы можем выбрать единицу длины сколь угодно малой.) Пусть жидкость соприкасается с твердым телом на одной или обеих поверхностях, для которых Z' постоянно. Мы можем считать, что эти поверхности остаются перпендикулярными оси Z в меняющемся состоянии твердого тела, а ребра, на которых y' и z' постоянны, остаются параллельными оси X. Следует заметить, что эти предположения только фиксируют положение деформированного тела относительно осей координат и никоим образом не ограничивают его состояние деформации.

Из сделанных предположений следует

$$\frac{\partial z}{\partial x'} = \text{const} = 0, \qquad \frac{\partial z}{\partial y'} = \text{const} = 0, \qquad \frac{\partial y}{\partial x'} = \text{const} = 0 \tag{398}$$

и

$$X_{Z'} = 0, \qquad Y_{Z'} = 0, \qquad Z_{Z'} = -p\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}. \tag{399}$$

Следовательно, согласно (355)

$$d\varepsilon_{V'} = t\,d\eta_{V'} + X_{X'}\,d\frac{\partial x}{\partial x'} + X_{Y'}\,d\frac{\partial x}{\partial y'} + Y_{Y'}\,d\frac{\partial y}{\partial y'} - p\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\,d\frac{\partial z}{\partial z'}. \tag{400}$$

Далее, согласно (388)

$$d\varepsilon = td\eta + \eta dt - pdv - vdp + md\mu_1. \tag{401}$$

Сделанные предположения требуют, чтобы

$$v = \frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'} \tag{402}$$

и

$$dv = \frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\,d\frac{\partial x}{\partial x'} + \frac{\partial z}{\partial z'}\frac{\partial x}{\partial x'}\,d\frac{\partial y}{\partial y'} + \frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\,d\frac{\partial z}{\partial z'}. \tag{403}$$

Комбинируя уравнения (400), (401) и (403) и замечая, что $\varepsilon_{V'}$ и $\eta_{V'}$ равны ε и η, мы получаем

$$\eta\,dt - v\,dp + m\,d\mu_1 = \left(X_{X'} + p\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right)d\frac{\partial x}{\partial x'} + X_{Y'}\,d\frac{\partial x}{\partial y'} + \left(Y_{Y'} + p\frac{\partial z}{\partial z'}\frac{\partial x}{\partial x'}\right)d\frac{\partial y}{\partial y'}. \tag{404}$$

Читатель легко заметит, что когда твердое тело испытывает со всех сторон одно и то же нормальное давление, то коэффициенты при дифференциалах в правой части этого уравнения обращаются в нуль. Действительно, выражение $\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}$ представляет собой проекцию на плоскость Y-Z той грани параллелепипеда, на которой x' постоянно. Будучи умноженной на p, эта величина равна параллельной оси X составляющей полного давления, действующего на указанную грань параллелепипеда, т. е. силе $X_{X'}$ с обратным знаком. То же самое можно сказать о коэффициенте при $d\frac{\partial y}{\partial y'}$. Величина

$X_{Y'}$, очевидно, обозначает силу, касательную к поверхности, на которую она действует. Следует заметить также, что если считать силы, действующие на грани твердого параллелепипеда, состоящими из гидростатического давления p и каких-либо добавочных сил, то работа, совершаемая при любом бесконечно малом изменении состояния деформации твердого тела этими добавочными силами, выражается правой частью уравнения.

Рассмотрим вначале случай, когда вещество жидкости тождественно с веществом твердого тела. Тогда согласно уравнению (97) для массы жидкости, равной массе твердого тела, имеем

$$\eta_F dt - v_F dp + m d\mu_1 = 0, \tag{405}$$

где η_F и v_F представляют собой энтропию и объем жидкости. Вычитая это выражение из (404), получаем

$$-(\eta_F - \eta)\, dt + (v_F - v)\, dp = \left(X_{X'} + p\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right) d\,\frac{\partial x}{\partial x'} + X_{Y'} d\,\frac{\partial x}{\partial y'} + \\ + \left(Y_{Y'} + p\frac{\partial z}{\partial z'}\frac{\partial x}{\partial x'}\right) d\,\frac{\partial y}{\partial y'}. \tag{406}$$

Если величины $\partial x/\partial x'$, $\partial x/\partial y'$, $\partial y/\partial y'$ остаются постоянными, то получается следующее соотношение для изменений температуры и давления, необходимое для сохранения равновесия [32]:

$$\frac{\partial t}{\partial p} = \frac{v_F - v}{\eta_F - \eta} = t\,\frac{v_F - v}{Q}, \tag{407}$$

где Q обозначает тепло, которое поглощается при переходе твердого тела в жидкое состояние без изменения температуры или давления. Это уравнение похоже на уравнение (131), которое справедливо для тел, испытывающих гидростатическое давление. Однако значение $\partial t/\partial p$ в (407) не будет, вообще говоря, таким же, как если бы твердое тело подвергалось со всех сторон действию однородного нормального давления p; в самом деле, величины v и η (а поэтому и Q) в общем случае имеют различные значения. Но если давления на всех сторонах нормальны и равны, то значение производной $\partial t/\partial p$ будет одним и тем же независимо от того, считаем ли мы еременное давление по-прежнему нормальным и равным на всех сторонах тела или считаем величины $\partial x/\partial x'$, $\partial x/\partial y'$, $\partial y/\partial y'$ постоянными.

Пусть нам нужно выяснить, как влияет на температуру деформация твердого тела, изменяющаяся любым образом, но подчиненная условию, что давление на границе твердого тела и жидкости остается постоянным. Нужные для этого производные t по величинам, выражающим деформацию, содержатся в уравнении (406). Все эти производные обращаются в нуль, когда давления на всех сторонах нормальны и равны, однако производная $\partial t/\partial p$ при условии, что $\partial x/\partial x'$, $\partial x/\partial y'$, $\partial y/\partial y'$ постоянны, или если давления на всех сторонах нормальны и равны, обращается в нуль только тогда, когда плотность жидкости равна плотности твердого вещества.

Если жидкость не тождественна по составу с твердым телом, то, предполагая, что состав жидкости остается неизменным, мы получим почти такие ж

результаты. Для жидкости с необходимостью имеем [42]

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial t}\right)^{(F)}_{p,\,m} dt + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)^{(F)}_{t,\,m} dp, \tag{408}$$

где индекс (F) должен показать, что соответствующее выражение относится к жидкости. Но согласно уравнению (92)

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial t}\right)^{(F)}_{p,\,m} = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial m_1}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)^{(F)}_{t,\,m} = \left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m}. \tag{409}$$

Подставляя эти величины в предыдущее уравнение, перенося слагаемые и умножая на m, получаем

$$m\left(\frac{\partial \eta}{\partial m_1}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} dt - m\left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} dp + m\, d\mu_1 = 0. \tag{410}$$

Вычитая это уравнение из (404), можно получить уравнение, аналогичное (406), за исключением того, что вместо η_F и v_F в нем будут присутствовать выражения

$$m\left(\frac{\partial \eta}{\partial m_1}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} \quad \text{и} \quad m\left(\frac{\partial v}{\partial m_1}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m}.$$

Поэтому результаты обсуждения уравнения (406) применимы mutatis mutandis и к этому случаю.

Мы можем также пожелать определить изменения в составе жидкости, необходимые для равновесия, если меняются давление p или величины $\partial x/\partial x'$, $\partial x/\partial y'$, $\partial y/\partial y'$, а температура остается постоянной. Если для жидкости известно значение величины, обозначенной на с. 92 через ζ, как функции t, p и количеств отдельных компонентов m_1, m_2, m_3, . . ., где m_1 относится к веществу твердого тела, то легко можно найти значение μ_1 как функции от тех же переменных. При рассмотрении изменений в составе жидкости нам достаточно считать переменными все компоненты, кроме одного. Поэтому можно придать m_1 постоянное значение, и, полагая t также постоянной, получим

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)^{(F)}_{t,\,m} dp + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} dm_2 + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_3}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} dm_3 + \ldots$$

Подставляя эту величину в уравнение (404) и опуская член, содержащий dt, получаем

$$\left\{m\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)^{(F)}_{t,\,m} - v\right\} dp + m\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_2}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} dm_2 + m\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial m_3}\right)^{(F)}_{t,\,p,\,m} dm_3 + \ldots =$$
$$= \left(X_{X'} + p\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right) d\frac{\partial x}{\partial x'} + X_{Y'} d\frac{\partial x}{\partial y'} + \left(Y_{Y'} + p\frac{\partial z}{\partial z'}\frac{\partial x}{\partial x'}\right) d\frac{\partial y}{\partial y'}. \tag{411}$$

Это уравнение показывает, какое изменение количества любого компонента жидкости (отличного от вещества твердого тела) уравновешивает изменение p или величин $\partial x/\partial x'$, $\partial x/\partial y'$, $\partial y/\partial y'$ относительно стремления твердого тела к растворению.

[42] Здесь индекс m, как и всюду в этой статье, обозначает все символы m_1, m_2, . . ., может быть, за исключением того, который присутствует в производной.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ [33]

Принципы, развитые на предыдущих страницах, показывают, что решение задач, связанных с равновесием твердого тела, или, по крайней мере, сведéние их к чисто аналитическим операциям может опираться на наши знания о составе и плотности твердого тела в любой его точке в некотором конкретном состоянии, которое мы назвали начальным, а также на знания соотношений, существующих между величинами, обозначенными через $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, $\partial x/\partial x'$, $\partial x/\partial y'$, ..., $\partial z/\partial z'$, x', y' и z'. Если твердое тело соприкасается с жидкостями, то требуются, кроме того, некоторые сведения о свойствах этих жидкостей, но только такие, которые необходимы для решения задач о равновесии жидкостей друг с другом.

Если в произвольном состоянии, в котором может находиться твердое тело, это тело гомогенно по составу и состоянию деформации, то такое состояние можно выбрать в качестве начального. При этом соотношения между $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, $\partial x/\partial x'$, ..., $\partial z/\partial z'$ не будут зависеть от x', y', z'. Однако не всегда возможно, даже в случае тел, гомогенных по составу, создать во всех элементах одновременно одно и то же состояние деформации. Это невозможно, например, в случае «капли принца Руперта» [34].

Если, однако, нам известно соотношение между $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, $\partial x/\partial x'$, ..., $\partial z/\partial z'$ для произвольного гомогенного твердого тела относительно любого заданного начального состояния, то из него можно получить аналогичное соотношение относительно любого другого состояния, выбранного в качестве начального. Действительно, пусть x', y', z' обозначают координаты точек твердого тела в первом начальном состоянии, а x'', y'', z'' — координаты тех же точек во втором начальном состоянии. Тогда с необходимостью имеем

$$\frac{\partial x}{\partial x'}=\frac{\partial x}{\partial x''}\frac{\partial x''}{\partial x'}+\frac{\partial x}{\partial y''}\frac{\partial y''}{\partial x'}+\frac{\partial x}{\partial z''}\frac{\partial z''}{\partial x'}, \dots \text{ (девять уравнений)}. \qquad (412)$$

Если через R обозначить отношение объемов некоторого элемента в состояниях (x'', y'', z'') и (x', y', z'), то получим

$$R=\begin{vmatrix} \frac{\partial x''}{\partial x'} & \frac{\partial x''}{\partial y'} & \frac{\partial x''}{\partial z'} \\ \frac{\partial y''}{\partial x'} & \frac{\partial y''}{\partial y'} & \frac{\partial y''}{\partial z'} \\ \frac{\partial z''}{\partial x'} & \frac{\partial z''}{\partial y'} & \frac{\partial z''}{\partial z'} \end{vmatrix}, \qquad (413)$$

$$\varepsilon_{V'}=R\varepsilon_{V''}, \qquad \eta_{V'}=R\eta_{V''}. \qquad (414)$$

Если теперь найти опытным путем значения $\varepsilon_{V'}$ в зависимости от $\eta_{V'}$, dx/dx', ..., $\partial z/\partial z'$ и величин, характеризующих состав тела, то, подставив значения, приведенные в (412)—(414), мы получим $\varepsilon_{V''}$ как функцию от $\eta_{V''}$, $\partial x/\partial x''$, ..., $\partial z/\partial z''$, $\partial x''/\partial x'$, ..., $\partial z''/\partial z'$, а также величин, характеризующих состав тела.

Можно применить это преобразование к элементам такого тела, состав и состояние деформации которого могут меняться от точки к точке в заданном,

начальном состоянии (x'', y'', z''). Пусть это начальное состояние тела полностью описано как по своему составу, так и посредством смещения, которое необходимо произвести в гомогенном твердом теле того же состава, для которого $\varepsilon_{V'}$ является известной функцией от $\eta_{V'}$, dx/dx', . . ., dz/dz' и величин, характеризующих его состав, чтобы перевести это тело из начального состояния (x', y', z') в состояние, которое по деформации и относительному расположению подобно состоянию элемента неоднородного тела. Тогда, очевидно, можно считать dx''/dx', . . ., dz''/dz' известными для каждого элемента тела, т. е. известными функциями от x'', y'', z''. При этом $\varepsilon_{V''}$ будет выражаться через $\eta_{V''}$, dx/dx'', . . ., dz/dz'', x'', y'', z''; и поскольку состав тела известен как функция переменных x'', y'', z'', а плотность, если она не дана в явном виде, может быть найдена по плотности гомогенного тела в его начальном состоянии (x', y', z'), то всего этого достаточно для определения равновесных свойств любого заданного состояния негомогенного твердого тела.

Поэтому уравнение, которое для произвольного твердого тела и относительно любого определенного начального состояния выражает соотношение между величинами $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, dx/dx', . . ., dz/dz', а также величинами, характеризующими состав тела, когда этот состав может непрерывно меняться, или любое другое уравнение, из которого можно получить такие же соотношения, можно назвать *фундаментальным уравнением* для таких твердых тел. Следует отметить, что смысл, в котором здесь употребляется этот термин, полностью аналогичен тому, который мы вкладывали в это понятие применительно к жидкостям и твердым телам, подвергающимся только гидростатическому давлению.

Если известно фундаментальное уравнение, связывающее $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, dx/dx',... ..., dz/dz', то с помощью дифференцирования можно получить значения t, $X_{X'}$, . . ., $Z_{Z'}$, выраженные через указанные выше величины. Таким образом, мы находим одиннадцать независимых соотношений, связывающих двадцать одну величину

$$\varepsilon_{V'},\ \eta_{V'},\ \frac{dx}{dx'},\ \ldots,\ \frac{dz}{dz'},\ t,\ X_{X'},\ \ldots,\ Z_{Z'}, \qquad (415)$$

причем это все, что можно получить, так как десять из этих величин независимы. Все эти уравнения могут также содержать переменные, характеризующие состав тела, когда этот состав может непрерывно изменяться.

Если для обозначения величины ψ (определенной на с. 94) для любого элемента твердого тела, деленной на объем этого элемента в начальном состоянии, мы используем символ $\psi_{V'}$, то получим

$$\psi_{V'} = \varepsilon_{V'} - t\eta_{V'}. \qquad (416)$$

Уравнение (356) сводится к виду

$$\delta\psi_{V'} = -\eta_{V'}\delta t + \sum\sum{}' \left(X_{X'}\delta\frac{dx}{dx'}\right). \qquad (417)$$

Поэтому, если величина $\psi_{V'}$ известна как функция переменных t, dx/dx', ..., dz/dz', а также тех, которые характеризуют состав тела, то с помощью дифференцирования можно получить значения $\eta_{V'}$, $X_{X'}$, . . ., $Z_{Z'}$, выраженные

через те же переменные. Это даст одиннадцать независимых соотношений между теми же величинами, что и прежде, с той лишь разницей, что вместо $\varepsilon_{V'}$ появится $\psi_{V'}$. Либо, исключив $\psi_{V'}$ с помощью уравнения (416), мы получим одиннадцать независимых уравнений, связывающих величины (415), и те, которые характеризуют состав тела. Поэтому уравнение, определяющее значение $\psi_{V'}$ как функцию величин t, dx/dx', . . ., dz/dz', а также величин, характеризующих состав тела, если этот состав может непрерывно изменяться, является фундаментальным уравнением для тех твердых тел, к которым оно относится.

При обсуждении условий равновесия твердого тела мы могли бы исходить из того принципа, что для равновесия необходимо и достаточно, чтобы температура была однородной по всей рассматриваемой массе и чтобы вариация силовой функции этой массы ($-\psi$) была равна нулю или отрицательна при любом изменении состояния массы, не влияющем на ее температуру. Можно предположить, что значение ψ для любого того же элемента твердого тела является функцией температуры и состояния деформации, так что для постоянной температуры можно написать

$$\delta\psi_{V'} = \sum\sum{}^{\bullet}\left(X_{X'}\delta\frac{dx}{dx'}\right),$$

где величины $X_{X'}$, . . ., $Z_{Z'}$ определяются этим уравнением. Это будет только формальным изменением определения величин $X_{X'}$, . . ., $Z_{Z'}$ и не повлияет на их значения, так как это же уравнение справедливо для $X_{X'}$, . . ., $Z_{Z'}$, определенных уравнением (355). Имея это в виду, с помощью преобразований, подобных тем, которыми мы только что пользовались, можно получить результаты, аналогичные изложенным [43]. Очевидно, что единственное различие в этих уравнениях заключалось бы в том, что вместо $\varepsilon_{V'}$ стояло бы $\psi_{V'}$ и отсутствовали бы члены, содержащие энтропию. Такой метод, очевидно, более предпочтителен с точки зрения непосредственного получения результатов. Метод, использованный в данной работе, более отчетливо демонстрирует *роль энергии* и *энтропии* в теории равновесия и может быть наиболее естественно распространен на такие динамические проблемы, когда при условии постоянства энтропии элементов твердого тела в нем возможно движение (например, когда в твердом теле распространяются колебания). Точно так же другой метод более естественно распространить на динамические проблемы, в которых температура считается постоянной (см. сноску на с. 94).

Мы уже имели случай заметить, что состояние деформации любого элемента, рассматриваемое безотносительно к направлениям в пространстве, допускает только шесть независимых изменений. Следовательно, должно быть возможно описать состояние деформации некоторого элемента шестью функциями от dx/dx', . . ., dz/dz', которые не зависят от положения элемента. В качестве этих величин можно выбрать квадраты отношений удлинений

---

[43] В качестве примера этого метода см. *Thomson W.*, *Tait P.* Treatise on natural philosophy, 1867, v. 1, p. 705. По поводу общей теории упругих твердых тел сравните также работу Томсона: On the thermo-elastic and thermo-magnetic properties of matter. — Quart. J. Math., 1855, 1, p. 57, а также статьи Грина (Green G.) о распространении, отраже нии и преломлении света в Trans. Cambr. Phil. Soc., 1842, 7, p. 1—24, 113—120.

линий, параллельных в начальном состоянии трем координатным осям, а также произведения отношений удлинений для каждой пары этих линий, умноженные на косинус угла, который они образуют в переменном состоянии твердого тела. Обозначив эти величины через A, B, C, a, b, c, получим

$$A=\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2, \quad B=\sum\left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2, \quad C=\sum\left(\frac{\partial x}{\partial z'}\right)^2, \tag{418}$$

$$a=\sum\left(\frac{\partial x}{\partial y'}\frac{\partial x}{\partial z'}\right), \quad b=\sum\left(\frac{\partial x}{\partial z'}\frac{\partial x}{\partial x'}\right), \quad c=\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\right). \tag{419}$$

Таким образом, нахождение фундаментального уравнения для твердого тела сводится к определению соотношения, связывающего $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, A, B, C, a, b, c, или соотношения между $\psi_{V'}$, t, A, B, C, a, b, c.

В случае изотропных твердых тел возможны только три независимых изменения состояний деформации некоторого элемента, которые способны влиять на соотношения между $\varepsilon_{V'}$ и $\eta_{V'}$ или между $\psi_{V'}$ и t. Это легче всего понять как следствие утверждения, что для любой заданной деформации элемента в нем [всегда] найдутся три прямые, которые взаимно перпендикулярны как в недеформированном, так и в деформированном состоянии элемента. Если недеформированный элемент является изотропным, то отношения удлинений этих трех отрезков должны вместе с $\eta_{V'}$ определять значение $\varepsilon_{V'}$ или совместно с t определять величину $\psi_{V'}$.

Чтобы продемонстрировать существование таких прямых, которые называются *главными осями деформаций*, и найти соотношения, связывающие удлинения этих прямых с величинами $\partial x/\partial x'$, ..., $\partial z/\partial z'$, мы можем поступить следующим образом. Относительное удлинение r любого отрезка прямой, для которой α', β', γ' являются направляющими косинусами в начальном состоянии, очевидно, выражается уравнением

$$r^2=\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\alpha'+\frac{\partial x}{\partial y'}\beta'+\frac{\partial x}{\partial z'}\gamma'\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial x'}\alpha'+\frac{\partial y}{\partial y'}\beta'+\frac{\partial y}{\partial z'}\gamma'\right)^2+$$
$$+\left(\frac{\partial z}{\partial x'}\alpha'+\frac{\partial z}{\partial y'}\beta'+\frac{\partial z}{\partial z'}\gamma'\right)^2. \tag{420}$$

Утверждение, которое следует доказать, очевидно, равносильно следующему: всегда можно придать такие направления осям двух систем прямоугольных координат X', Y', Z' и X, Y, Z, что

$$\begin{aligned} &\frac{\partial x}{\partial y'}=0, \quad \frac{\partial x}{\partial z'}=0, \quad \frac{\partial y}{\partial z'}=0,\\ &\frac{\partial y}{\partial x'}=0, \quad \frac{\partial z}{\partial x'}=0, \quad \frac{\partial z}{\partial y'}=0. \end{aligned} \tag{421}$$

В рассматриваемом элементе можно выбрать такую прямую линию, для которой значение r по крайней мере не меньше, чем для любой другой, и направить оси X и X' параллельно этой линии в деформированном и недеформированном состояниях соответственно. Тогда

$$\partial y/\partial x'=0, \quad \partial z/\partial x'=0. \tag{422}$$

Кроме того, если частные производные по α', β', γ', получающиеся из (420) при условии, что α', β', γ' считаются *независимыми* переменными, обозначить через $\partial(r^2)/\partial\alpha'$, $\partial(r^2)/\partial\beta'$, $\partial(r^2)/\partial\gamma'$, то

$$\frac{\partial (r^2)}{\partial\alpha'}\,d\alpha' + \frac{\partial (r^2)}{\partial\beta'}\,d\beta' + \frac{\partial (r^2)}{\partial\gamma'}\,d\gamma' = 0$$

при

$$\alpha' d\alpha' + \beta' d\beta' + \gamma' d\gamma' = 0$$

и

$$\alpha' = 1, \quad \beta' = 0, \quad \gamma' = 0.$$

Это означает

$$\frac{\partial (r^2)}{\partial\beta'} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial (r^2)}{\partial\gamma'} = 0,$$

если

$$\alpha' = 1, \quad \beta' = 0, \quad \gamma' = 0.$$

Следовательно,

$$\partial x/\partial y' = 0, \quad \partial x/\partial z' = 0. \tag{423}$$

Поэтому всякая прямая в элементе, которая в недеформированном состоянии перпендикулярна X', является перпендикулярной X в деформированном состоянии. Из всех таких прямых мы можем выбрать одну, для которой значение r не меньше, чем для всякой другой, и направить оси Y' и Y параллельно этой линии в недеформированном и деформированном состояниях соответственно. Тогда

$$\partial z/\partial y' = 0, \tag{424}$$

а также, как легко показать с помощью рассуждения, аналогичного только что приведенному,

$$\partial y/\partial z' = 0. \tag{425}$$

Прямые, параллельные осям X', Y' и Z' в недеформированном теле, будут, таким образом, параллельными X, Y, Z в деформированном теле, причем относительные удлинения для таких линий равны

$$\partial x/\partial x', \quad \partial y/\partial y', \quad \partial z/\partial z'.$$

Общим свойством этих прямых является постоянство относительного удлинения при изменении направления линий. Это следует из того вида, к которому сводится общее значение r^2 в результате указанного выбора осей координат, а именно:

$$r^2 = (\partial x/\partial x')^2\alpha'^2 + (\partial y/\partial y')^2\,\beta'^2 + (\partial z/\partial z')^2\,\gamma'^2.$$

Доказав таким образом для любой заданной деформации существование прямых линий, обладающих указанными выше свойствами, попытаемся найти соотношения между относительными удлинениями этих линий (*главных осей деформации*) и величинами $\partial x/\partial x'$, . . ., $\partial z/\partial z'$ при самых общих предположениях относительно ориентации осей координат.

Для любой главной оси деформации имеем

$$\frac{\partial (r^2)}{\partial \alpha'} d\alpha' + \frac{\partial (r^2)}{\partial \beta'} d\beta' + \frac{\partial (r^2)}{\partial \gamma'} d\gamma' = 0$$

при

$$\alpha' d\alpha' + \beta' d\beta' + \gamma' d\gamma' = 0,$$

причем производные в первом из этих уравнений определяются по-прежнему из (420). Поэтому

$$\frac{1}{\alpha'} \frac{\partial (r^2)}{\partial \alpha'} = \frac{1}{\beta'} \frac{\partial (r^2)}{\partial \beta'} = \frac{1}{\gamma'} \frac{\partial (r^2)}{\partial \gamma'}. \tag{426}$$

Из (420) непосредственно получаем

$$\frac{\alpha'}{2} \frac{\partial (r^2)}{\partial \alpha'} + \frac{\beta'}{2} \frac{\partial (r^2)}{\partial \beta'} + \frac{\gamma'}{2} \frac{\partial (r^2)}{\partial \gamma'} = r^2. \tag{427}$$

Из двух последних уравнений в силу необходимого соотношения $\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2 = 1$ находим

$$\frac{1}{2} \frac{\partial (r^2)}{\partial \alpha'} = \alpha' r^2, \qquad \frac{1}{2} \frac{\partial (r^2)}{\partial \beta'} = \beta' r^2, \qquad \frac{1}{2} \frac{\partial (r^2)}{\partial \gamma'} = \gamma' r^2, \tag{428}$$

или, подставив взятые из (420) значения производных,

$$\begin{aligned} \alpha' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2 + \beta' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial x'} \frac{\partial x}{\partial y'}\right) + \gamma' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial x'} \frac{\partial x}{\partial z'}\right) &= \alpha' r^2, \\ \alpha' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial y'} \frac{\partial x}{\partial x'}\right) + \beta' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2 + \gamma' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial y'} \frac{\partial x}{\partial z'}\right) &= \beta' r^2, \\ \alpha' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial z'} \frac{\partial x}{\partial x'}\right) + \beta' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial z'} \frac{\partial x}{\partial y'}\right) + \gamma' \sum \left(\frac{\partial x}{\partial z'}\right)^2 &= \gamma' r^2. \end{aligned} \tag{429}$$

Если из этих уравнений исключить α', β', γ', то результат можно записать в виде

$$\begin{vmatrix} \sum \left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2 - r^2 & \sum \left(\frac{\partial x}{\partial x'} \frac{\partial x}{\partial y'}\right) & \sum \left(\frac{\partial x}{\partial x'} \frac{\partial x}{\partial z'}\right) \\ \sum \left(\frac{\partial x}{\partial y'} \frac{\partial x}{\partial x'}\right) & \sum \left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2 - r^2 & \sum \left(\frac{\partial x}{\partial y'} \frac{\partial x}{\partial z'}\right) \\ \sum \left(\frac{\partial x}{\partial z'} \frac{\partial x}{\partial x'}\right) & \sum \left(\frac{\partial x}{\partial z'} \frac{\partial x}{\partial y'}\right) & \sum \left(\frac{\partial x}{\partial z'}\right)^2 - r^2 \end{vmatrix} = 0. \tag{430}$$

Поэтому можно написать

$$-r^6 + Er^4 - Fr^2 + G = 0, \tag{431}$$

где

$$E = \sum{}' \sum (\partial x / \partial x')^2. \tag{432}$$

Точно так же [44]

$$F=\sum{}'\left\{\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2\sum\left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2-\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\right)\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\right)\right\}=$$

$$=\sum{}'\sum\left\{\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2\sum\left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2-\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\right)\right\}=\sum{}'\sum\left\{\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\right)^2+\right.$$

$$\left.+\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2\left(\frac{\partial z}{\partial y'}\right)^2-\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}-\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial x'}\frac{\partial z}{\partial y'}\right\}=$$

$$=\sum{}'\sum\left\{\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)^2\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\right)^2+\left(\frac{\partial y}{\partial x'}\right)^2\left(\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2-2\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\right\}=$$

$$=\sum{}'\sum\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}-\frac{\partial y}{\partial x'}\frac{\partial x}{\partial y'}\right)^2. \qquad (433)$$

Это выражение можно также записать как

$$F=\sum{}'\sum\begin{vmatrix}\dfrac{\partial x}{\partial x'} & \dfrac{\partial x}{\partial y'}\\ \dfrac{\partial y}{\partial x'} & \dfrac{\partial y}{\partial y'}\end{vmatrix}^2. \qquad (434)$$

При преобразовании величины G удобно использовать: символ $\sum\limits_{3+3}$ для обозначения суммы *шести* слагаемых, образованных последовательной заменой x, y, z на y, z, x; z, x, y; x, z, y; y, x, z и z, y, x; символ $\sum\limits_{3-3}$ для такой же суммы, в которой, однако, три последних члена должны быть взяты с отрицательным знаком; также $\sum\limits_{3-3}{}'$ в аналогичном смысле по отношению к x', y', z', и, кроме того, употреблять буквы x', y', z' в качестве эквивалентов буквам x', y', z' с тем исключением, что на них не распространяется суммирование. Учитывая это, можно записать

$$G=\sum_{3-3}{}'\left\{\sum\frac{\partial x}{\partial \mathrm{x}'}\frac{\partial x}{\partial x'}\right)\sum\left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{y}'}\frac{\partial x}{\partial y'}\right)\sum\left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{z}'}\frac{\partial x}{\partial z'}\right)\right\}. \qquad (435)$$

Подробно выписывая произведение этих трех сумм, можно, благодаря знаку $\sum\limits_{3-3}{}'$, опустить слагаемые, которые не содержат всех трех выражений ∂x, ∂y и ∂z. Поэтому можно написать

$$G=\sum_{3-3}{}'\sum_{3+3}\left(\frac{\partial x}{\partial \mathrm{x}'}\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial \mathrm{y}'}\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial \mathrm{z}'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right)=\sum_{3+3}\left\{\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\sum_{3-3}{}'\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right)\right\}=$$

$$=\sum_{3-3}\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right)\sum_{3-3}{}'\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'}\right). \qquad (436)$$

[44] Значения F и G, приведенные в соотношениях (434) и (438), которые подробно выводятся здесь, можно получить, рассмотрев уравнение (430) с использованием обычных теорем об умножении определителей. См. *Salmon G.* Lessons Introductory to the Modern Higher Algebra. 2-d ed., lesson III или *Baltzer.* Theorie und Anwendung der Determinanten, § 5.

Или, положив

$$H = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x'} & \frac{\partial x}{\partial y'} & \frac{\partial x}{\partial z'} \\ \frac{\partial y}{\partial x'} & \frac{\partial y}{\partial y'} & \frac{\partial y}{\partial z'} \\ \frac{\partial z}{\partial x'} & \frac{\partial z}{\partial y'} & \frac{\partial z}{\partial z'} \end{vmatrix}, \tag{437}$$

мы получим

$$G = H^2. \tag{438}$$

Следует заметить, что F представляет собой сумму квадратов девяти миноров, которые можно получить из определителя (437), а E представляет собой сумму квадратов девяти элементов этого определителя.

Из теории уравнений известно, что уравнению (431) в общем случае удовлетворяют три различных значения r^2, которые можно обозначить через r_1^2, r_2^2, r_3^2 и которые должны представлять собой квадраты относительных удлинений для трех главных осей деформации. Известно, кроме того, что E, F, G являются симметричными функциями r_1^2, r_2^2, r_3^2, а именно:

$$E = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2, \qquad F = r_1^2 r_2^2 + r_2^2 r_3^2 + r_3^2 r_1^2, \qquad G = r_1^2 r_2^2 r_3^2. \tag{439}$$

Следовательно, хотя уравнение (431) можно решить, используя тригонометрические функции, все-таки проще рассматривать $\varepsilon_{V'}$ как функцию от $\eta_{V'}$ и величин E, F, G (или H), которые выражаются через $\partial x/\partial x'$, ..., $\partial z/\partial z'$. Так как $\varepsilon_{V'}$ является однозначной функцией от $\eta_{V'}$ и r_1^2, r_2^2, r_3^2 (при всех изменениях состояния тела) и симметричной функцией величин r_1^2, r_2^2, r_3^2, а также поскольку r_1^2, r_2^2, r_3^2 *в совокупности* однозначно определяются значениями E, F и H, то величина $\varepsilon_{V'}$ должна быть однозначной функцией от $\eta_{V'}$, E, F и H. Поэтому отыскание фундаментального уравнения для изотропных тел сводится к определению этой функции или (что следует из аналогичных рассуждений) к отысканию $\psi_{V'}$ как функции от t, E, F и H.

Из уравнений (439) следует, что E представляет собой сумму квадратов относительных удлинений для главных осей деформации, F — сумму квадратов относительного увеличения трех поверхностей, определяемых этими осями, а G — квадрат относительного увеличения объема. Вместе с тем уравнение (432) показывает, что E представляет собой сумму квадратов относительных удлинений для прямых, параллельных X', Y' и Z'; из уравнения (434) видно, что F представляет собой сумму квадратов относительного увеличения поверхностей, параллельных плоскостям X'-Y', Y'-Z', Z'-X'; а уравнение (438), как и (439), показывает, что G является квадратом относительного увеличения объема. Так как расположение осей координат произвольно, то отсюда следует, что сумма квадратов относительных удлинений трех линий или относительных увеличений поверхностей, которые в недеформированном состоянии взаимно перпендикулярны, во всем остальном не зависит от ориентации линий или поверхностей. Следовательно, $^1/_3 E$ и $^1/_3 F$ являются соответственно средними квадратами относительного линей-

ного удлинения и поверхностного расширения для всех возможных направлений в недеформированном твердом теле.

Считать, что деформация определяется величинами E, F и H, а не E, F и G, не только практически выгоднее потому, что H более просто выражается через $\partial x/\partial x'$, . . ., $\partial z/\partial z'$. Преимущества величин E, F, H до некоторой степени следуют и из теорий. Если системы координат X, Y, Z и X', Y', Z' либо тождественно совпадают, либо могут быть совмещены, что всегда удобно предполагать, то определитель H всегда имеет положительное значение для любой деформации, которая может возникнуть в теле. Однако можно придать x, y, z как функциям от x', y', z' такие значения, что H будет отрицательной величиной. Например, можно положить

$$x = x', \quad y = y', \quad z = -z'. \tag{440}$$

Это приводит к равенству $H = -1$, тогда как

$$x = x', \quad y = y', \quad z = z' \tag{441}$$

даст $H = 1$. Но и (440), и (441) дают $G = 1$. Хотя такое изменение положения частиц тела, которое выражается соотношениями (440), невозможно, если тело остается твердым, все-таки метод описания деформаций, при котором могут быть перепутаны случаи, соответствующие (440) и (441), нельзя считать совершенным.

Такой путаницы можно избежать, используя для описания деформации величины E, F и H. Рассмотрим некоторый элемент деформированного тела, который в состоянии (x', y', z') представляет собой куб с ребрами, параллельными осям X', Y', Z'. Ребра куба dx', dy', dz' обозначим в соответствии с осями, которым они параллельны, при этом положительными будем считать те концы ребер, для которых значения x', y' или z' больше. Какова бы ни была в состоянии (x, y, z) форма параллелепипеда, соответствующего кубу dx', dy', dz' и определяемого величинами $\partial x/\partial x'$, . . ., $\partial z/\partial z'$, этот параллелепипед с помощью непрерывных изменений всегда можно превратить в куб и привести к такому положению, когда ребра dx', dy' будут параллельны осям X и Y, а положительные концы ребер будут направлены в положительном направлении осей, причем все это можно проделать, не обращая объем параллелепипеда в нуль и, следовательно, не изменяя знака H. После такого преобразования возможны два случая: положительный конец ребра dz' может быть повернут либо в положительном, либо в отрицательном направлении оси Z. В первом случае, очевидно, H положительно, во втором отрицательно. Поэтому будет ли определитель H положительным или отрицательным (или, если угодно, будет ли объем положительным или отрицательным), зависит от того, может или нет элемент тела перейти из состояния (x, y, z) в состояние (x', y', z') путем непрерывных изменений, не обращающих объем этого элемента в нуль.

Если мы теперь вернемся к рассмотрению главных осей деформации и главных относительных удлинений r_1, r_2, r_3 и обозначим через U_1, U_2, U_3 и U_1', U_2', U_3' главные оси деформации соответственно в деформированном и недеформированном элементах, то очевидно, что знак, например, r_1 зависит от направления вдоль U_1, которое мы считаем соответствующим задан-

ному направлению вдоль U_1'. Если выбрать такое соответствие направлений этих осей, чтобы все значения r_1, r_2, r_3 были положительными, то положительность или отрицательность значения H покажет, можно или нельзя совместить систему осей U_1, U_2, U_3 с системой U_1', U_2', U_3' так, чтобы соответствующие направления осей совпали. Или, если нам больше нравится установить соответствие ориентаций этих двух систем осей так, чтобы их можно совместить и соответствующие направления совпали, то положительное или отрицательное значение H покажет, четное или нечетное число из величин r_1, r_2, r_3 являются отрицательными. В этом случае можно написать

$$r_1 r_2 r_3 = H = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x'} & \frac{\partial x}{\partial y'} & \frac{\partial x}{\partial z'} \\ \frac{\partial y}{\partial x'} & \frac{\partial y}{\partial y'} & \frac{\partial y}{\partial z'} \\ \frac{\partial z}{\partial x'} & \frac{\partial z}{\partial y'} & \frac{\partial z}{\partial z'} \end{vmatrix}. \qquad (442)$$

Следует заметить, что изменение знаков любых двух из величин r_1, r_2, r_3 приводит просто к некоторому повороту тела без изменения его состояния деформации.

Какое бы предположение мы ни сделали относительно осей U_1, U_2, U_3, очевидно, что состояние деформации полностью определяется значениями E, F и H, причем не только в тех случаях, когда мы ограничиваемся рассмотрением деформаций, совместимых с понятием твердого тела, но и тогда, когда любые значения $\partial x/\partial x'$, . . ., $\partial z/\partial z'$ считаются возможными.

Приближенные формулы. Для многих целей значение $\varepsilon_{V'}$ для изотропного твердого тела можно с достаточной точностью представить формулой [35]

$$\varepsilon_{V'} = i' + e'E + f'F + h'H, \qquad (443)$$

где i', e', f' и h' являются функциями $\eta_{V'}$, либо величину $\psi_{V'}$ представить формулой

$$\psi_{V'} = i + eE + fF + hH, \qquad (444)$$

где i, e, f и h — функции t. Рассмотрим вначале вторую из этих формул. Поскольку E, F и H являются симметричными функциями r_1, r_2, r_3, то, если $\psi_{V'}$ — произвольная функция от t, E, F, H, мы должны получить

$$\begin{gathered} \frac{\partial \psi_{V'}}{\partial r_1} = \frac{\partial \psi_{V'}}{\partial r_2} = \frac{\partial \psi_{V'}}{\partial r_3}, \\ \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\partial r_1^2} = \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\partial r_2^2} = \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\partial r_3^2}, \\ \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\partial r_1 \partial r_2} = \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\partial r_2 \partial r_3} = \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\partial r_3 \partial r_1} \end{gathered} \qquad (445)$$

всякий раз, когда $r_1 = r_2 = r_3$. Величины i, e, f и h можно определить (как функции t) таким образом, чтобы придать выражениям

$$\psi_{V'},\quad \frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_1},\quad \frac{\partial^2\psi_{V'}}{\partial r_1^2},\quad \frac{\partial^2\psi_{V'}}{\partial r_1\,\partial r_2}$$

нужные значения при каждой температуре для некоторого изотропного состояния деформации, которое можно определить любым желаемым условием. Предположим, что эти значения определены так, чтобы придать $\psi_{V'}$, ... нужные значения в случае, когда напряжения в твердом теле равны нулю. Если обозначить через r_0 общее значение r_1, r_2, r_3, для которого при любой данной температуре напряжения обращаются в нуль, и представить себе, что истинное значение $\psi_{V'}$, а также значение, даваемое уравнением (444), выражаются разложениями по возрастающим степеням разностей

$$r_1 - r_0,\quad r_2 - r_0,\quad r_3 - r_0, \tag{446}$$

то очевидно, что эти выражения для $\psi_{V'}$ совпадут вплоть до членов второго порядка *включительно*. Другими словами, ошибки значений $\psi_{V'}$, даваемых уравнением (444), того же порядка величины, что и кубы указанных выше разностей. Погрешности значений производных

$$\frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_1},\quad \frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_2},\quad \frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_3}$$

— того же порядка величины, что и квадраты разностей (446). Отсюда поскольку выполняется равенство

$$\frac{\partial\psi_{V'}}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}} = \frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_1}\frac{\partial r_1}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}} + \frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_2}\frac{\partial r_2}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}} + \frac{\partial\psi_{V'}}{\partial r_3}\frac{\partial r_3}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}} \tag{447}$$

независимо от того, рассматриваем ли мы точное значение $\psi_{V'}$ или значение, даваемое выражением (444), а также поскольку погрешность в (444) не влияет на значения величин

$$\frac{\partial r_1}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}},\quad \frac{\partial r_2}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}},\quad \frac{\partial r_3}{\partial\frac{\partial x}{\partial x'}},$$

которые, как можно считать, определяются уравнениями (431), (432), (434), (437) и (438), то ошибки, возникающие при вычислении значений $X_{X'}$ из (444), имеют порядок величины квадратов разностей (446). То же самое справедливо и в отношении $X_{Y'}$, $X_{Z'}$, $Y_{X'}$, ...

Интересно проследить, как связаны величины e, f и h с теми величинами, которые наиболее просто описывают упругие свойства изотропных твердых тел. Обозначим через V и R соответственно *коэффициент объемной упругости* и *коэффициент жесткости*[45] (оба коэффициента определяются при условии постоянства температуры и для состояний с исчезающе малыми

---

[45] См. *Thomson W.*, *Tait P.* Op. cit., p. 711.

напряжениями). Тогда по определению имеем

$$V = -v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t, \qquad \text{где} \quad v = r_0^3 v'. \tag{448}$$

Здесь p обозначает однородное давление, действующее на твердое тело, v — объем тела и v' — его объем в начальном состоянии. Кроме того [36],

$$r_0 R = \frac{\partial X_{Y'}}{\partial \dfrac{\partial x}{\partial y'}} = \frac{\partial^2 \psi_{V'}}{\left(\partial \dfrac{\partial x}{\partial y'}\right)^2} \tag{449}$$

при условии

$$\frac{\partial x}{\partial x'} = \frac{\partial y}{\partial y'} = \frac{\partial z}{\partial z'} = r_0$$

и

$$\frac{\partial x}{\partial y'} = \frac{\partial x}{\partial z'} = \frac{\partial y}{\partial z'} = \frac{\partial y}{\partial x'} = \frac{\partial z}{\partial x'} = \frac{\partial z}{\partial y'} = 0.$$

Пусть теперь на твердое тело действует со всех сторон однородное давление. Если рассматривать такое количество вещества тела, что его объем равен единице в начальном состоянии, то мы получим

$$r_1 = r_2 = r_3 = v^{1/3} \tag{450}$$

и согласно (444) и (439)

$$\psi_{V'} = i + 3ev^{2/3} + 3fv^{4/3} + hv. \tag{451}$$

Отсюда согласно уравнению (88) и с учетом того, что $\psi_{V'}$ эквивалентно ψ, находим

$$-p = \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_t = 2ev^{-1/3} + 4fv^{1/3} + h, \tag{452}$$

$$-v\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_t = -\frac{2}{3}ev^{-1/3} + \frac{4}{3}fv^{1/3} \tag{453}$$

и согласно (448)

$$V = -\frac{2}{3}\frac{e}{r_0} + \frac{4}{3}fr_0. \tag{454}$$

Чтобы получить значение R согласно определению (449), мы можем подставить значения E, F и H, заданные уравнениями (432), (434) и (437), в уравнение (444). Это даст следующее выражение для R:

$$R = \frac{2e}{r_0} + 2fr_0. \tag{455}$$

Кроме того, так как p в (452) должно обращаться в нуль, когда $v = r_0^3$, получаем

$$2e + 4fr_0^2 + hr_0 = 0. \tag{456}$$

Из трех последних уравнений можно получить значения e, f, h, выраженные через r_0, V и R:

$$e = \frac{1}{3} r_0 R - \frac{1}{2} r_0 V, \qquad f = \frac{R + 3V}{6r_0}, \qquad h = -\frac{4}{3} R - V. \tag{457}$$

Величина r_0, так же как R и V, является функцией температуры, причем производная $d \ln r_0/dt$ определяет коэффициент линейного расширения ненапряженного твердого тела.

Нет необходимости подробно обсуждать уравнение (443), так как этот случай полностью аналогичен только что рассмотренному. (Необходимо помнить, что $\eta_{V'}$ при рассмотрении (443) везде занимает то место, которое занимает температура при рассмотрении (444).) Если через V' и R' обозначить *объемную упругость* и *жесткость*, определенные при условии *постоянства энтропии* (т. е. *без передачи тепла*) и для состояний с нулевыми напряжениями, то мы получим уравнения

$$V' = -\frac{2e'}{3r_0} + \frac{4}{3} f' r_0, \tag{458}$$

$$R' = \frac{2e'}{r_0} + 2f' r_0, \tag{459}$$

$$2e' + 4f' r_0^2 + h' r_0 = 0. \tag{460}$$

Отсюда

$$e' = \frac{1}{3} r_0 R' - \frac{1}{2} r_0 V', \qquad f' = \frac{R' + 3V'}{6r_0}, \qquad h' = -\frac{4}{3} R' - V'. \tag{461}$$

В этих уравнениях r_0, R' и V' следует считать функциями величины $\eta_{V'}$.

Если мы хотим перейти от одного начального состояния к другому (тоже изотропному), то не представляет труда произвести требуемые изменения в фундаментальном уравнении. Если a обозначает длину любого линейного отрезка в твердом теле во втором начальном состоянии, деленную на длину этого отрезка в первом состоянии, то очевидно, что при переходе от первого начального состояния ко второму величины $\varepsilon_{V'}$, $\eta_{V'}$, $\psi_{V'}$, H делятся на a^3, E делится на a^2, а F — на a^4. Поэтому, изменив начальное состояние, мы должны подставить в фундаментальное уравнение вида (444) вместо $\psi_{V'}$, E, F и H соответственно $a^3\psi_{V'}$, a^2E, a^4F, a^3H. В фундаментальном уравнении типа (443) следует сделать аналогичные замены и, кроме того, подставить $a^3\eta_{V'}$ вместо $\eta_{V'}$. (Напомним, что i', e', f' и h' представляют собой функции от $\eta_{V'}$ и что (443) только тогда становится фундаментальным уравнением, когда подставлены значения этих величин, выраженные через $\eta_{V'}$.)

О твердых тёлах, поглощающих жидкости [37]

Существуют тела, являющиеся твердыми относительно некоторых из своих компонентов, тогда как другие их компоненты — жидкие. При дальнейшем обсуждении мы будем считать как твердость, так и текучесть идеальными при рассмотрении любых свойств, которые могут сказываться на условиях равновесия, т. е. предположим, что твердому веществу тела совер-

шенно не свойственна пластичность, а при движении жидких компонентов полностью отсутствуют пассивные сопротивления, за исключением таких, которые стремятся к нулю при уменьшении скорости движения. В какой мере и в каких случаях реализуются эти предположения — надлежит определять опытным путем.

Очевидно, что уравнение (356) должно оставаться справедливым для такого тела, если только количества жидких компонентов, содержащихся в данном элементе твердого тела, не меняются. Пусть Γ'_a, Γ'_b, . . . обозначают количества отдельных жидких компонентов, содержащихся в некотором элементе тела, деленные на объем этого элемента в начальном состоянии, или, другими словами, пусть эти символы обозначают плотности, которыми обладали бы различные жидкие компоненты, если бы тело перешло в начальное состояние при условии, что количество вещества в любом элементе не изменялось. Тогда можно сказать, что уравнение (356) будет справедливо, если Γ'_a, Γ'_b, . . . постоянны. Поэтому полное значение дифференциала величины $\varepsilon_{V'}$ дается уравнением вида

$$d\varepsilon_{V'} = td\eta_{V'} + \sum\sum{}' \left(X_{X'}\, d\, \frac{\partial x}{\partial x'}\right) + L_a\, d\Gamma'_a + L_b\, d\Gamma'_b + \ldots \qquad (462)$$

Если тело испытывает действие гидростатического давления, то член, содержащий знаки суммирования, в этом уравнении сводится к $-pdv_{V'}$ ($v_{V'}$ обозначает, как и в других местах, объем элемента, деленный на его объем в начальном состоянии). Действительно, в этом случае

$$X_{X'} = -p\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'} - \frac{\partial z}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial z'}\right), \qquad (463)$$

$$\sum\sum{}' \left(X_{X'}\, d\frac{\partial x}{\partial x'}\right) = -p\sum\sum{}'\left\{\left(\frac{\partial y}{\partial y'}\frac{\partial z}{\partial z'} - \frac{\partial z}{\partial y'}\frac{\partial y}{\partial z'}\right) d\,\frac{\partial x}{\partial x'}\right\} =$$

$$= -pd\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial x'} & \frac{\partial x}{\partial y'} & \frac{\partial x}{\partial z'} \\ \frac{\partial y}{\partial x'} & \frac{\partial y}{\partial y'} & \frac{\partial y}{\partial z'} \\ \frac{\partial z}{\partial x'} & \frac{\partial z}{\partial y'} & \frac{\partial z}{\partial z'} \end{vmatrix} = -p\, dv_{V'}. \qquad (464)$$

Поэтому для состояния гидростатического давления имеем

$$d\varepsilon_{V'} = t\, d\eta_{V'} - p\, dv_{V'} + L_a\, d\Gamma'_a + L_b\, d\Gamma_b + \ldots \qquad (465)$$

и, умножая на объем элемента в начальном состоянии, который можно считать постоянным, получаем

$$d\varepsilon = td\eta - pdv + L_a dm_a + L_b dm_b + \ldots, \qquad (466)$$

где ε, η, v, m_a, m_b, . . . обозначают энергию, энтропию и объем данного элемента, а также количества отдельных жидких компонентов, содержащихся в нем. Очевидно, что уравнение (466) верно и в том случае, если считать эти символы относящимися к гомогенному телу конечных размеров. Един-

ственное ограничение, накладываемое на изменения состояния тела, заключается в том, что вещество в рассматриваемом элементе или теле, к которому относятся эти символы, должно все время оставаться одним и тем же. Измененное состояние может быть или таким, которое характеризуется гидростатическим давлением, или каким-нибудь другим состоянием.

Но для тела в состоянии, характеризуемом гидростатическим давлением, когда твердое вещество считается неизмененным, согласно уравнению (12)

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \ldots \tag{467}$$

Необходимо помнить, что приведенное уравнение используется только при обсуждении тел, находящихся под гидростатическим давлением, поэтому здесь считается, что в измененном и начальном состояниях действует лишь гидростатическое давление. Однако сравнение уравнений (466) и (467) показывает, что последнее из них справедливо и без подобного ограничения и, более того, что величины L_a, L_b, . . ., будучи определенными для состояния гидростатического давления, равны потенциалам μ_a, μ_b, . . .

Хотя до сих пор термин *«потенциал»* употреблялся только применительно к телам, испытывающим гидростатическое давление, можно при желании применять этот термин и к другим телам. Поэтому мы можем назвать величины L_a, L_b, . . . *потенциалами* отдельных жидких компонентов в рассматриваемом теле независимо от того, испытывает ли тело в данном состоянии только гидростатическое давление или нет. В самом деле, такое употребление этого термина содержит лишь некоторое расширение его прежнего определения. Удобно также использовать наше обычное обозначение потенциала, чтобы записывать величины L_a, L_b, . . . Тогда уравнение (462) можно переписать следующим образом:

$$d\varepsilon_{V'} = t\, d\eta_{V'} + \sum \sum{}' \left(X_{X'}\, d\frac{\partial x}{\partial x'} \right) + \mu_a\, d\Gamma'_a + \mu_b\, d\Gamma'_b + \ldots \tag{468}$$

Это уравнение справедливо для твердых тел, содержащих жидкие компоненты, без каких-либо ограничений по отношению к начальному состоянию или его изменениям, за исключением того, что твердое вещество, к которому относятся все символы в (468), остается неизменным.

Что касается условий равновесия таких тел, то прежде всего очевидно, что, положив Γ'_a, Γ'_b, . . . постоянными, мы получим из общего критерия равновесия все условия, которые были получены для обычных твердых тел и выражаются формулами (364), (374), (380), (382)—(384). Величины Γ'_1, Γ'_2, . . . в формулах (383), (384) включают в себя, разумеется, величины, которые только что были обозначены через Γ'_a, Γ'_b . . . и относятся к жидким компонентам тела, а также соответствующие величины, относящиеся к его твердым компонентам. Далее, если мы предположим, что количество и расположение твердого вещества тела остаются неизменными, то легко увидим, что потенциалы тех веществ, из которых состоят жидкие компоненты твердого тела, обязаны удовлетворять тем же условиям в твердом теле и в жидкостях, соприкасающихся с ним, что и в случае полностью жидких масс. См. уравнения (22).

Однако упомянутые выше условия должны быть слегка изменены, с тем чтобы они стали достаточными для равновесия. Очевидно, что если твердое тело растворяется на своей поверхности, то освобождающиеся жидкие компоненты могут поглощаться как жидкой массой, так и твердым телом. Подобным образом, если количество твердого вещества возрастает, то жидкие компоненты новой его порции могут быть взяты из ранее существовавшей твердой массы. Следовательно, всякий раз, когда *твердые* компоненты твердого тела являются действительными компонентами жидкой массы (при этом неважно, будет ли то же самое или нет с *жидкими* компонентами твердого тела), обязано выполняться уравнение вида (383), в котором потенциалы μ_a, μ_b, . . ., неявно содержащиеся в правой части, определяются для твердого тела. Точно так же, если все *твердые* компоненты твердого тела являются возможными компонентами жидкой массы, но не все — действительными, то должно выполняться условие вида (384). При этом значения потенциалов в правой части определяются так же, как в предыдущем случае.

Величины

$$t,\ X_{X'},\ \ldots,\ Z_{Z'},\ \mu_a,\ \mu_b,\ \ldots \tag{469}$$

являются частными производными от $\varepsilon_{V'}$ по переменным

$$\eta_{V'},\quad \frac{\partial x}{\partial x'},\ \ldots,\ \frac{\partial z}{\partial z'},\ \Gamma'_a,\ \Gamma'_b,\ \ldots \tag{470}$$

и, разумеется, удовлетворяют необходимым соотношениям

$$\frac{\partial t}{\partial\left(\frac{\partial x}{\partial x'}\right)} = \frac{\partial X_{X'}}{\partial \eta_{V'}},\ \ldots \tag{471}$$

Этот результат можно обобщить следующим образом. Правая часть уравнения (468) будет полным дифференциалом не только в ее настоящем виде, но и в том случае, если переместить знак дифференцирования (d) в любом слагаемом от одного множителя к другому (при этом подразумевается, что сумма, обозначенная символом $\Sigma\Sigma'$, распадается на девять слагаемых) и одновременно изменить знак этого слагаемого с $+$ на $-$. Действительно, замена, например, $-\eta_{V'}dt$ на $td\eta_{V'}$ равносильна вычитанию полного дифференциала $d\,(t\eta_{V'})$. Поэтому если считать, что величины в (469) и (470), которые встречаются в одном и том же слагаемом уравнения (468), образуют пару, то в качестве независимых переменных мы можем взять любую величину из каждой пары. При этом частная производная оставшейся величины из любой пары по независимой переменной другой пары будет равна производной оставшейся величины второй пары по независимой переменной из первой пары, взятой со знаком плюс, если независимые переменные обеих пар стоят в уравнении (468) под знаком d или если ни одна из них не стоит под этим знаком. В противном случае знак отрицателен. Так, например,

$$\left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial \Gamma'_a}\right)_{\frac{\partial x}{\partial x'}} = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}\right)_{\Gamma'_a},\qquad \left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial \mu_a}\right)_{\frac{\partial x}{\partial x'}} = -\left(\frac{\partial \Gamma_a}{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}\right)_{\mu_a}, \tag{472}$$

$$\left(\frac{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}{\partial \mu_a}\right)_{X_{X'}} = \left(\frac{\partial \Gamma'_a}{\partial X_{X'}}\right)_{\mu_a}, \qquad \left(\frac{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}{\partial \Gamma'_a}\right)_{X_{X'}} = -\left(\frac{\partial \mu_a}{\partial X_{X'}}\right)_{\Gamma'_a}, \tag{473}$$

где, помимо величин, указанных нижними индексами, считаются постоянными следующие: t или $\eta_{V'}$, $X_{Y'}$ или $\partial x/\partial y'$, ..., $Z_{Z'}$ или $\partial z/\partial z'$, μ_b или Γ'_b, ...

Следует заметить, что при постоянной температуре условия $\mu_a = \text{const}$, $\mu_b = \text{const}$ представляют собой физические условия для тела, находящегося в соприкосновении с жидкостью, фаза которой не меняется и которая содержит компоненты, соответствующие этим потенциалам. Следует также заметить, что когда Γ'_a, Γ'_b, ... постоянны, то тепло, поглощаемое телом при любом бесконечно малом изменении состояния в расчете на единицу объема, измеряемого в начальном состоянии, равно $td\eta_{V'}$. Если обозначить эту величину через $dQ_{V'}$ и указывать нижним индексом Q на условие отсутствия передачи тепла, то можно написать

$$\left(\frac{\partial \ln t}{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}\right)_Q = \left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial Q_{V'}}\right)_{\frac{\partial x}{\partial x'}}, \qquad \left(\frac{\partial \ln t}{\partial X_{X'}}\right)_Q = -\left(\frac{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}{\partial Q_{V'}}\right)_{X_{X'}}, \tag{474}$$

$$\left(\frac{\partial \ln t}{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}\right)_Q = \left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial Q_{V'}}\right)_{\frac{\partial x}{\partial x'}}, \qquad \left(\frac{\partial Q_{V'}}{\partial \frac{\partial x}{\partial x'}}\right)_t = -\left(\frac{\partial X_{X'}}{\partial \ln t}\right)_{\frac{\partial x}{\partial x'}}, \tag{475}$$

где во всех уравнениях следует считать постоянными Γ'_a, Γ'_b, ... и в каждом из уравнений — $X_{Y'}$ или $\partial x/\partial y'$, ..., $Z_{Z'}$ или $\partial z/\partial z'$.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗРЫВА НА РАВНОВЕСИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАСС. ТЕОРИЯ КАПИЛЛЯРНОСТИ [38]

До сих пор, рассматривая соприкасающиеся гетерогенные массы, мы предполагали, что их можно считать отделенными друг от друга математическими поверхностями, причем близость других масс никак не влияла на каждую массу, так что она могла быть гомогенной вплоть до самых поверхностей раздела как в отношении плотности каждого из ее различных компонентов, так и в отношении плотностей энергии и энтропии. Что это, строго говоря, неверно, явствует из тех соображений, что если бы даже это было так для плотностей компонентов, то это не могло бы в общем случае иметь место для плотности энергии, так как область действия молекулярных сил не является бесконечно малой. Однако из наблюдений нам известно, что близость поверхности раздела существенно сказывается на состоянии любой массы лишь на очень малых расстояниях от этой поверхности — естественное следствие чрезвычайной малости области заметного действия молекулярных сил. Этот факт дает возможность весьма просто учесть изменения плотностей массы компонентов, энергии и энтропии, имеющие место вблизи поверхностей разрыва. Мы можем применять этот термин для краткости, не подразу-

мевая, что разрыв является абсолютно резким или что этот термин определяет с математической точностью какую-либо поверхность. Его можно использовать для обозначения неоднородной пленки, разделяющей однородные или почти однородные массы.

Рассмотрим такую поверхность разрыва в жидкой массе, находящейся в равновесии и не испытывающей действия силы тяжести. Для точного измерения величин, с которыми нам придется иметь дело, удобно использовать геометрическую поверхность, которая в основном совпадает с физической поверхностью разрыва, но имеет точно определенное положение. Возьмем с этой целью некоторую точку в пределах физической поверхности разрыва или очень близко к ней и представим себе геометрическую поверхность, проходящую через эту точку и через все другие точки, расположенные сходным образом, как и выбранная нами, по отношению к примыкающему веществу. Назовем эту геометрическую поверхность *разделяющей поверхностью* [39] и обозначим ее символом S. Следует заметить, что положение этой поверхности все же в некоторой степени произвольно, но направления нормалей к ней уже определены во всех точках, так как все поверхности, которые можно образовать описанным способом, очевидно, параллельны друг другу. Представим себе также замкнутую поверхность, пересекающую поверхность S и содержащую внутри себя часть гомогенных масс, расположенных по обе стороны поверхности S. Наложим ограничение на форму этой замкнутой поверхности, предполагая, что в зависимости от степени, с которой требуется идеальная гомогенность жидких масс, замкнутая поверхность может быть образована сдвигами по нормали к S в обе стороны от S. Обозначим ту часть поверхности S, которая заключена в замкнутую поверхность, через s, а площадь этой части — через s. Кроме того, разделим всю массу, которая содержится внутри замкнутой поверхности, на три части двумя поверхностями, расположенными по одной с каждой стороны от S и очень близко к этой поверхности, но все-таки на таком расстоянии, чтобы на них совершенно не влиял разрыв в окрестности S. Обозначим ту часть [массы], которая содержит поверхность s (вместе с физической поверхностью разрыва), через M, а гомогенные части—через M' и M'' и будем различать штрихами энергии и энтропии этих масс, а также количества различных компонентов, которые они содержат: ε, ε',ε'', η, η', η'', m_1, m_1', m_1'', m_2, m_2', m_2'',...

Необходимо, однако, определить более точно, что следует понимать в случаях, подобных рассматриваемому, под энергией масс, которые отделены от других масс только воображаемыми поверхностями. Часть полной энергии, относящаяся к веществу в окрестности поверхности раздела, связана с парами частиц, расположенных по разные стороны этой поверхности, и такую энергию нельзя естественным образом отнести ни к одной из масс. И все же, чтобы избежать необходимости рассматривать такую энергию в отдельности, часто бывает удобно включить ее в те энергии, которые мы приписываем отдельным массам. Если на поверхности нет разрыва однородности, то естественно считать, что энергия распределена с постоянной плотностью. Именно так обстоит дело в начальном состоянии рассматриваемой системы, так как она была разделена поверхностями, проходящими в общем случае сквозь однородные массы. Единственное исключение —

случай, поверхности, пересекающей под прямыми углами неоднородную пленку (мы пренебрегаем доказательством того, что без сколько-нибудь существенной потери общности можно считать часть этой поверхности внутри пленки очень малой по сравнению с другими поверхностями),— скорее вымышленный, чем реальный, так как при этом нет никаких изменений в состоянии вещества *в направлении, перпендикулярном этой поверхности*. Но при тех изменениях состояния системы, которые следует рассмотреть, будет неудобно ограничиться только такими, для которых не существует какого-либо разрыва на поверхностях, ограничивающих массы M, M', M''; поэтому мы должны определить, как оценивать энергии масс в случае таких бесконечно малых скачков, которые, как предположим, могут возникать. Энергию каждой массы проще всего определить в пренебрежении разрывом, т. е. определить ее, предполагая, что фаза [сразу] за граничной поверхностью тождественна с фазой в объеме, ограниченном поверхностью. Это предположение, очевидно, допустимо, если оно не приводит к изменению общего количества энергии. Чтобы показать, что оно не влияет на это количество, мы должны лишь заметить, что если определенная согласно этому правилу энергия массы, лежащей по одну сторону поверхности, на которой имеется бесконечно малый скачок фазы, больше, чем энергия, определенная согласно какому-либо другому (приемлемому) правилу, то энергия массы, лежащей по другую сторону, должна быть меньше на ту же самую величину, если она определяется согласно первому правилу, чем тогда, когда она определяется по второму. Действительно, скачок по отношению ко второй массе равен, но противоположен по характеру скачку, соответствующему первой массе.

Если энтропия массы, занимающей какую-либо одну из рассматриваемых областей, не определяется естественным образом без обращения к окружающим массам, то можно предположить, что следует применить подобный метод и для оценки энтропии.

Условившись об этом, вернемся к рассмотрению равновесия трех масс M, M' и M''. Будем предполагать, что не существует никаких ограничений на возможные изменения системы, обусловленные не вполне идеальной подвижностью тех ее компонентов, с помощью которых мы выражаем состав масс. Кроме того, будем предполагать, что эти компоненты независимы, т. е. ни один из них не может быть образован из других.

Что касается массы M, которая содержит поверхность разрыва, то для ее внутреннего равновесия необходимо, чтобы при неизменных ее границах и допустимости одних только *обратимых* изменений (т. е. таких, для которых возможны обратные) вариация ее энергии обращалась в нуль одновременно с вариациями ее энтропии и количеств различных ее компонентов. Действительно, изменения внутри этой массы не повлияют на энергию или энтропию окружающих масс (при условии, что эти величины определяются по принятому нами принципу). Поэтому массу M можно считать изолированной системой, и для фиксированных границ этой массы и обратимых изменений можно написать

$$\delta\varepsilon = A_0\delta\eta + A_1\delta m_1 + A_2\delta m_2 + \ldots, \qquad (476)$$

где $A_0, A_1, A_2, \ldots$ представляют собой величины, которые задаются начальным (неизменным) состоянием системы. Очевидно, что A_0 является температурой пленкообразной массы, к которой относится это уравнение, или *температурой у поверхности разрыва* [40]. Сравнивая это уравнение с (12), можно видеть, что определение $A_1, A_2, \ldots$ полностью аналогично определению потенциалов в гомогенных массах, несмотря на то что масса, к которой относятся указанные величины, не является гомогенной, тогда как при нашем прежнем определении потенциалов рассматривались только гомогенные массы. Естественным образом обобщая понятие «*потенциал*», мы можем назвать величины $A_1, A_2, \ldots$ *потенциалами у поверхности разрыва*. В дальнейшем это наименование будет оправдано тем фактом, который обнаружится несколько позже, что значение этих величин не зависит от толщины слоя (M), к которому они относятся. Если для температуры и потенциалов использовать наши обычные обозначения, то можно написать

$$\delta\varepsilon = t\delta\eta + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \ldots \quad (477)$$

Если подставить в это уравнение $\geqslant$ вместо $=$, то формула (477) будет справедлива для всех изменений — обратимых и необратимых [46]. Действительно, если бы вариация энергии могла принять меньшее значение, чем величина правой части уравнения, то обязательно имелось бы такое изменение состояния M, при котором энергия массы уменьшается без изменения ее энтропии или количеств различных ее компонентов.

Важно, однако, отметить, что в то время как для любых данных значений $\delta\eta, \delta m_1, \delta m_2, \ldots$ *могут найтись* такие возможные изменения природы и состояния массы M, для которых значение $\delta\varepsilon$ превышает значение правой части (477), всегда *обязаны* существовать возможные изменения, для которых значение $\delta\varepsilon$ совпадает со значением правой части этого выражения. Удобно

---

[46] Чтобы проиллюстрировать разницу между изменениями, являющимися обратимыми и не являющимися таковыми, можно представить себе два совершенно различных вещества, которые находятся в равновесии и соприкасаются друг с другом на некоторой математической поверхности, ни в малейшей степени не смешиваясь. Мы можем также представить себе их смешанными в некоторой тонкой пленке у поверхности, где они соприкасаются, и при этом количество вещества в смеси может как возрастать, так и уменьшаться. Но если они абсолютно не смешиваются, то количество смеси может быть увеличено, но не может уменьшаться, и именно тогда значение $\delta\varepsilon$ при равновесии (для такого изменения системы, при котором вещества начинают смешиваться) должно превышать правую часть выражения (477). Нет необходимости устанавливать, встречаются ли в действительности именно такие случаи; однако было бы незаконно не отметить возможность таких ситуаций, в которых некоторые изменения могут происходить, тогда как обратные изменения невозможны.

Следует отметить, что смысл, в котором здесь употребляется термин *обратимые изменения*, в корне отличается от того смысла, в котором он часто используется в трудах по термодинамике, где процесс перехода системы из состояния A в состояние B называется обратимым, когда нужно выразить, что с помощью внешних воздействий противоположного характера система может также перейти из состояния B в состояние A через ту же последовательность промежуточных состояний в обратном порядке. Здесь же изменение системы от состояния A до состояния B (которое предполагается бесконечно мало отличающимся от первого) называется обратимым, если система может перейти в некоторое другое состояние B', которое стоит в том же отношении к состоянию A, что и A к B.

ввести обозначение, позволяющее выразить этот факт с помощью уравнения. Пусть $\mathfrak{d}\varepsilon$ обозначает наименьшее значение (т. е. значение, наиболее близкое к $-\infty$) величины $\delta\varepsilon$, совместимое с заданными значениями других вариаций. Тогда

$$\mathfrak{d}\varepsilon = t\delta\eta + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \ldots \qquad (478)$$

Для внутреннего равновесия всей массы, состоящей из частей M, M', M'', необходимо, чтобы

$$\delta\varepsilon + \delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' \geqslant 0 \qquad (479)$$

при всех изменениях состояния, которые не влияют на поверхность, заключающую всю систему, на полную энтропию или на общее количество любого отдельного компонента. Если, кроме того, считать поверхности, разделяющие M, M' и M'', неизменными, то из условия (479) с помощью уравнений (478) и (12) можно получить следующее *необходимое* условие равновесия:

$$t\delta\eta + \mu_1\delta m_1 + \mu_2\delta m_2 + \ldots + t'\delta\eta' + \mu_1'\delta m_1' + \mu_2'\delta m_2' + \ldots + t''\delta\eta'' + \\ + \mu_1''\delta m_1'' + \mu_2''\delta m_2'' + \ldots \geqslant 0, \qquad (480)$$

причем входящие сюда вариации должны удовлетворять следующим дополнительным условиям:

$$\delta\eta + \delta\eta' + \delta\eta'' = 0, \qquad (481)$$

$$\delta m_1 + \delta m_1' + \delta m_1'' = 0,$$

$$\delta m_2 + \delta m_2' + \delta m_2'' = 0,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Возможен также случай, когда некоторые из величин $\delta m_1'$, $\delta m_1''$, $\delta m_2'$, $\delta m_2''$, ... не могут принимать отрицательных значений или могут иметь только значения, равные нулю. Это будет в том случае, когда вещества, к которым относятся указанные величины, не являются действительными или возможными компонентами M' или M'' (см. с. 69). Чтобы удовлетворить этому условию, необходимо и достаточно, чтобы

$$t = t' = t'', \qquad (482)$$

$$\mu_1'\delta m_1' \geqslant \mu_1\delta m_1', \quad \mu_2'\delta m_2' \geqslant \mu_2\delta m_2', \ldots, \qquad (483)$$

$$\mu_1''\delta m_1'' \geqslant \mu_1\delta m_1'', \quad \mu_2''\delta m_2'' \geqslant \mu_2\delta m_2'' \ldots \qquad (484)$$

Следует отметить, что если вещество, к которому, например, относится μ_1, является действительным компонентом каждой из гомогенных масс, то мы будем иметь $\mu_1 = \mu_1' = \mu_1''$. Если оно является действительным компонентом только первой из этих масс, то $\mu_1 = \mu_1'$. Если же оно является также возможным компонентом второй гомогенной массы, то будет, кроме того, $\mu_1 \geqslant \mu_1''$. Если это вещество встречается только на поверхности разрыва, то величина потенциала μ_1 не определяется каким-либо уравнением, но не может быть больше, чем потенциал того же вещества в любой из гомогенных масс, в которых это вещество является возможным компонентом.

Таким образом, оказывается, что частные условия равновесия, *относящиеся к температуре и потенциалам*, полученные нами ранее в пренебрежении влиянием поверхностей разрыва (с. 70, 71, 79), не теряют силы и при учете такого разрыва в том, что касается их применимости к гомогенным частям системы, ограниченным, подобно M' и M'', воображаемыми поверхностями, расположенными внутри гомогенных частей,— условие, которое может выполняться для поверхностей, очень близких к поверхностям разрыва. Оказывается также, что аналогичные условия будут применимы к неоднородным пленкам, подобным M, которые разделяют такие гомогенные массы. Свойства таких пленок, которые, конечно, отличаются от свойств гомогенных масс, требуют дальнейшего рассмотрения.

Объем, занятый массой M, разделен поверхностью s на две части, которые мы назовем v''' и v'''', причем v''' примыкает к M', а v'''' — к M''. Представим себе, что эти объемы заполнены массами, имеющими всюду ту же температуру, давление и потенциалы и те же самые плотности энергии, энтропии и различных компонентов, что и массы M' и M'' соответственно. Тогда согласно уравнению (12), считая объемы постоянными, получим

$$\delta\varepsilon''' = t'\delta\eta''' + \mu_1'\delta m_1''' + \mu_2'\delta m_2''' + \ldots, \tag{485}$$

$$\delta\varepsilon'''' = t''\delta\eta'''' + \mu_1''\delta m_1'''' + \mu_2''\delta m_2'''' + \ldots \tag{486}$$

Следовательно, согласно (482)—(484), для обратимых изменений имеем

$$\delta\varepsilon''' = t\delta\eta''' + \mu_1\delta m_1''' + \mu_2\delta m''' + \ldots, \tag{487}$$

$$\delta\varepsilon'''' = t\delta\eta'''' + \mu_1\delta m_1'''' + \mu_2\delta m_2'''' + \ldots \tag{488}$$

Из этих уравнений и (477) в случае обратимых изменений получаем

$$\delta(\varepsilon - \varepsilon''' - \varepsilon'''') = t\delta(\eta - \eta''' - \eta'''') + \mu_1\delta(m_1 - m_1''' - m_1'''') + \\ + \mu_2\delta(m_2 - m_2''' - m_2'''') + \ldots \tag{489}$$

Или, положив [47]

$$\varepsilon^S = \varepsilon - \varepsilon''' - \varepsilon'''', \qquad \eta^S = \eta - \eta''' - \eta'''', \tag{490}$$

$$m_1^S = m_1 - m_1''' - m_1'''', \qquad m_2^S = m_2 - m_2''' - m_2'''', \ldots \tag{491}$$

мы можем написать

$$\delta\varepsilon^S = t\delta\eta^S + \mu_1\delta m_1^S + \mu_2\delta m_2^S + \ldots \tag{492}$$

Это справедливо для обратимых изменений, при которых рассмотренные выше поверхности являются неизменными. Следует заметить, что ε^S обозначает избыток энергии действительной массы, которая занимает рассматриваемый полный объем, над той энергией, которую она имела бы, если с каждой стороны поверхности S плотность энергии имела бы то же самое постоян-

[47] Надо помнить, что стоящий здесь индекс ^{S} не является алгебраическим знаком степени, а используется только как отличительный символ. Латинская буква S не употребляется нами для обозначения какой-либо *величины*.

ное значение вплоть до этой поверхности, какое она имеет при значительном удалении от нее. Аналогичные свойства характерны для η^S, m_1^S, m_2^S, . . . Будет удобно и не послужит источником каких-либо недоразумений назвать ε^S и η^S энергией и энтропией *поверхности* (или *поверхностной* энергией и энтропией), ε^S/s и η^S/s—*поверхностными плотностями* энергии и энтропии, а m_1^S/s, m_2^S/s, . . . *поверхностными плотностями* отдельных компонентов.

Однако эти величины (ε^S, η^S, m_1^S, . . .) определяются частично состоянием физической системы, которую мы рассматриваем, а частично — различными воображаемыми поверхностями, посредством которых были определены эти величины. Следует помнить, что положение этих поверхностей при изменении состояния системы считалось фиксированным. Очевидно, однако, что форма той части этих поверхностей, которая находится в области гомогенности по любую сторону поверхности разрыва, не может повлиять на значения этих величин. Поэтому, чтобы получить полное значение величины $\delta\varepsilon^S$ для обратимых изменений, мы должны рассматривать только изменения положения и формы пограничной поверхности s, так как именно она определяет все рассматриваемые поверхности, лежащие внутри области неоднородности. Предположим сначала, что форма s остается неизменной и только ее положение в пространстве изменяется в результате либо перемещения, либо вращения. Не требуется ничего менять в (492), чтобы сделать уравнение применимым и в этом случае. В самом деле, оно применимо, если поверхность s фиксирована, а изменяется расположение материальной системы, или если меняется и расположение материальной системы и s, в то время как их относительное расположение остается неизменным. Поэтому уравнение (492) будет справедливо и тогда, когда изменяется положение только одной поверхности s.

Но если изменяется форма s, то к правой части (492) мы должны добавить члены, которые будут представлять величину

$$\delta\varepsilon^S - t\delta\eta^S - \mu_1\delta m_1^S - \mu_2\delta m_2^S - \ldots,$$

обусловленную таким изменением формы s. Если предположить, что поверхность s достаточно мала, так что ее кривизну и состояние окружающего ее вещества можно считать всюду однородными, то значение приведенного выше выражения будет определяться изменением площади поверхности δs и изменением ее главных кривизн δc_1 и δc_2. Тогда можно написать

$$\delta\varepsilon^S = t\delta\eta^S + \mu_1\delta m_1^S + \mu_2\delta m_2^S + \ldots + \sigma\delta s + C_1\delta c_1 + C_2\delta c_2, \qquad (493)$$

или

$$\delta\varepsilon^S = t\delta\eta^S + \mu_1\delta m_1^S + \mu_2\delta m_2^S + \ldots + \sigma\delta S + \frac{1}{2}(C_1 + C_2)\,\delta(c_1 + c_2) + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)\,\delta(c_1 - c_2), \qquad (494)$$

где σ, C_1 и C_2 обозначают величины, которые определяются начальным состоянием системы, а также положением и формой s. Приведенное выше выражение представляет собой полную величину вариации ε^S для обратных

изменений в системе. Но всегда возможно придать поверхности s такое положение, что $C_1 + C_2$ обратится в нуль.

Чтобы показать это, удобно записать указанное уравнение в более развернутом виде (см. (490), (491))

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta - \mu_1\delta m_1 - \mu_2\delta m_2 - \ldots - \delta\varepsilon''' + t\delta\eta''' + \mu_1\delta m_1''' + \mu_2\delta m_2''' + \ldots$$
$$\ldots - \delta\varepsilon'''' + t\delta\eta'''' + \mu_1\delta m_1'''' + \mu_2\delta m_2'''' + \ldots =$$
$$= \sigma\delta s + \frac{1}{2}(C_1 + C_2)\,\delta(c_1 + c_2) + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)\,\delta(c_1 - c_2), \quad (495)$$

т. е. согласно (482) — (484) и (12)

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta - \mu_1\delta m_1 - \mu_2\delta m_2 - \ldots + p'\delta v''' + p''\delta v'''' = \sigma\delta s + \frac{1}{2}(C_1 + C_2) \times$$
$$\times\, \delta(c_1 + c_2) + \frac{1}{2}(C_1 - C_2)\,\delta(c_1 - c_2). \quad (496)$$

Из этого уравнения прежде всего следует, что давление в обеих гомогенных массах, разделенных плоской поверхностью разрыва, одинаково. Действительно, представим себе, что материальная система остается неизменной, тогда как плоская поверхность s без изменения своей площади или формы перемещается в направлении своей нормали. Так как это движение не влияет на границы массы M, то

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta - \mu_1\delta m_1 - \mu_2\delta m_2 - \ldots = 0.$$

Кроме того, $\delta s = 0$, $\delta(c_1 + c_2) = 0$, $\delta(c_1 - c_2) = 0$ и $\delta v''' = -\delta v''''$. Следовательно, если поверхность разрыва является плоской, то $p' = p''$.

Исследуем теперь влияние различных положений поверхности s в пределах той же материальной системы на величину $C_1 + C_2$, предполагая сначала, что в начальном состоянии системы поверхность разрыва является плоской [41]. Придадим поверхности s некоторое частное положение. В начальном состоянии системы эта поверхность будет, разумеется, плоской, подобно физической поверхности разрыва, которой она параллельна. Пусть после изменения состояния системы она примет форму части сферической поверхности, обладающей положительной кривизной, и пусть на значительном расстоянии от этой поверхности вещество будет гомогенным и будет находиться в тех же фазах, что и в начальном состоянии системы. Пусть также на этой поверхности и около нее состояние вещества будет максимально близким к его состоянию на плоской поверхности и вблизи нее в начальном состоянии системы. (Такое изменение в системе может, очевидно, быть как отрицательным, так и положительным, поскольку поверхность может быть искривлена в любую сторону. Совершенно несущественно, будет ли такое изменение совместимо с сохранением равновесия, так как в предыдущих уравнениях предполагалось, что только начальное состояние является состоянием равновесия.) Обозначим знаком s′ поверхность s, расположенную указанным образом, независимо от того, находится ли она в начальном или в измененном состоянии. Не меняя начального или измененного состояния материальной системы, сделаем еще одно предположение о воображаемой поверхности s.

Пусть в неизмененной системе она будет параллельна своему прежнему положению, но удалена от него на расстояние λ в ту сторону, с которой лежат центры положительной кривизны. Пусть в измененном состоянии системы эта поверхность будет сферической и концентрической с s′ и отдаленной от нее на то же расстояние λ. Она, разумеется, будет лежать с той же стороны от s′, что и в неизмененной системе. Обозначим поверхность s, расположенную в соответствии с этим вторым предположением, знаком s″. Пусть как в начальном состоянии, так и после его изменения периметры s′ и s″ обладают общей нормалью. Тогда величина

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta - \mu_1\delta m_1 - \mu_2\delta m_2 - \ldots$$

в уравнении (496) не зависит от положения поверхности s и определяется только телом M. То же самое справедливо и для $p'\delta v''' + p''\delta v''''$ или $p'\delta(v''' + v'''')$, где $v''' + v''''$ представляет собой объем тела M. Поэтому правая часть (496) будет иметь одно и то же значение независимо от того, относится ли это выражение к s′ или s″. Кроме того, $\delta(c_1 - c_2) = 0$ как для s′, так и для s″. Поэтому если различать величины, определенные для s′ и для s″, значками ′ и ″, то можно написать

$$\sigma'\delta s' + \frac{1}{2}(C_1' + C_2')\,\delta(c_1' + c_2') = \sigma'\delta s'' + \frac{1}{2}(C_1'' + C_2'')\,\delta(c_1'' + c_2'').$$

Если теперь положить

$$\delta s'' = 0,$$

то в силу геометрической необходимости будем иметь

$$\delta s' = s\lambda\delta\,(c_1'' + c_2'').$$

Следовательно,

$$\sigma' s\lambda\delta\,(c_1'' + c_2'') + \frac{1}{2}(C_1' + C_2')\,\delta(c_1' + c_2') = \frac{1}{2}(C_1'' + C_2'')\,\delta(c_1'' + c_2'').$$

Но

$$\delta\,(c_1' + c_2') = \delta\,(c_1'' + c_2'').$$

Поэтому

$$C_1' + C_2' + 2\sigma' s\lambda = C_1'' + C_2''.$$

Это уравнение показывает, что мы можем придавать величине $C_1'' + C_2''$ положительное или отрицательное значение, помещая s″ на достаточном расстоянии по одну или по другую сторону от s′. Так как это справедливо, когда поверхность (неизмененная) является плоской, то это также должно быть верно, когда поверхность является почти плоской. Для этого можно считать поверхность почти плоской, если радиусы кривизны весьма велики по сравнению с толщиной неоднородной пленки. Это имеет место всегда, когда радиусы кривизны имеют заметную величину. Поэтому, вообще говоря, независимо от того, является ли поверхность разрыва плоской или искривленной, можно так расположить поверхность s, что сумма $C_1 + C_2$ в уравнении (494) обратится в нуль.

Теперь с помощью уравнения (493) мы можем легко убедиться в том, что если поверхность s расположена внутри неоднородной пленки и $s = 1$, то σ

является величиной того же порядка, что и значения ε^S, η^S, m_1^S, m_2^S, . . ., в то время как C_1 и C_2 — величины того же порядка, что и изменения приведенных выше значений, вызванные увеличением кривизны s на единицу. Следовательно, так как благодаря тонкости неоднородной пленки на ней очень слабо может сказываться такое изменение кривизны s, величины C_1 и C_2 обычно очень малы по сравнению с σ. И следовательно, если s' помещена внутри неоднородной пленки, то значение λ, при котором $C_1'' + C_2'$ обращается в нуль, должно быть очень мало (того же порядка величины, что и толщина неоднородной пленки). Поэтому положение s, при котором $C_1 + C_2$ в (494) обращается в нуль, будет, как правило, в значительной степени совпадать с физической поверхностью разрыва.

В дальнейшем мы будем предполагать, если явно не указано обратное, что поверхность s в неизмененном состоянии системы занимает такое положение, при котором $C_1 + C_2 = 0$. Надо напомнить, что поверхность s представляет собой часть большей поверхности S, которую мы назвали *разделяющей поверхностью* и которая по своей протяженности одинакова с физической поверхностью разрыва. Мы можем предположить, что положение этой разделяющей поверхности всюду определяется аналогичными соображениями [42]. Это, очевидно, согласуется с предположением об этой поверхности, сделанным на с. 220.

Поэтому мы можем вычеркнуть из (494) член

$$\frac{1}{2}(C_1 + C_2)\,\delta\,(c_1 + c_2).$$

Что касается следующего члена, то надо отметить, что C_1 обязательно равно C_2, если $c_1 = c_2$. Это имеет место, когда поверхность разрыва плоская. Далее, в силу тонкости неоднородной пленки мы можем всегда рассматривать ее как состоящую из частей, являющихся приблизительно плоскими. Поэтому, не опасаясь заметной ошибки, мы можем также вычеркнуть и член

$$\frac{1}{2}(C_1 - C_2)\,\delta\,(c_1 - c_2).$$

В результате уравнение (494) сводится к виду

$$\delta\varepsilon^S = t\delta\eta^S + \sigma\delta s + \mu_1\delta m_1^S + \mu_2\delta m_2^S + \ldots \tag{497}$$

Мы можем рассматривать это выражение как полное значение $\delta\varepsilon^S$ для всех обратимых изменений состояния системы, которая предполагается первоначально находящейся в равновесии, а начальное положение разделяющей поверхности определено описанным выше способом.

Приведенное выше уравнение является основополагающим уравнением теории капиллярности. Оно представляет собой соотношение для поверхности разрыва, аналогичное тому, которое выражено уравнением (12) для гомогенных масс. Из этих двух уравнений можно непосредственно вывести условия равновесия соприкасающихся гетерогенных масс, как подверженных, так и не подверженных действию тяготения, уже не пренебрегая влиянием поверхностей разрыва. Общую задачу, включающую действие тяготения, мы рассмотрим позже; здесь же, как и до сих пор, мы рассмотрим только малую

часть поверхности разрыва вместе с частями гомогенных масс по обе стороны от нее с целью вывести дополнительные условия, которые можно найти, приняв во внимание движение поверхности раздела.

Как и прежде, мы предположим, что рассматриваемая выделенная масса ограничена поверхностью, причем ту часть поверхности, которая лежит в области негомогенности, можно получить сдвигом по нормали к разделяющей поверхности. Но вместо того чтобы разделить, как раньше, массу на четыре части, достаточно будет считать, что она делится на две части разделяющей поверхностью. Обозначим через ε', η', . . ., ε'', η'', . . . энергию, энтропию и т. д. этих частей, определенные в предположении, что эти части однородны по своей природе (включая плотность энергии и т. д.) вплоть до разделяющей поверхности. Тогда полная энергия будет равна $\varepsilon^S + \varepsilon' + \varepsilon''$, а общим условием внутреннего равновесия будет

$$\delta\varepsilon^S + \delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' \geqslant 0, \qquad (498)$$

если только поверхность, ограничивающая систему, фиксирована, а общая энтропия и полные количества различных компонентов постоянны. Мы можем предположить, что $\eta^S, \eta', \eta'', m_1^S, m_1', m_1'', m_2^S, m_2', m_2''$, . . .— все являются постоянными. Тогда согласно (497) и (12) это условие сводится к

$$\sigma\delta s - p'\delta v' - p''\delta v'' = 0. \qquad (499)$$

(Мы можем поставить знак $=$ вместо $\geqslant$, так как изменения в положении поверхности раздела могут, очевидно, происходить в любом из двух противоположных направлений.) Уравнение (499) имеет, очевидно, тот же вид, как если бы на разделяющей поверхности существовала нежесткая мембрана, обладающая однородным по всем направлениям натяжением σ. Следовательно, то частное положение, которое мы выбрали для этой поверхности, может быть названо поверхностью натяжения, а σ — поверхностным натяжением. Если все части разделяющей поверхности перемещаются на одинаковое расстояние вдоль нормали δN, то мы получим

$$\delta s = (c_1 + c_2)s\delta N, \qquad \delta v' = s\delta N, \qquad \delta v'' = -s\delta N;$$

откуда [43]

$$\sigma(c_1 + c_2) = p' - p'', \qquad (500)$$

причем значения кривизны будут положительными, если центры кривизны лежат с той стороны, которой соответствует p'. Уравнение (500) является условием, которое заменяет условие равенства давлений (см. с. 70 и 79) для соприкасающихся гетерогенных жидких масс, если принять во внимание влияние поверхностей разрыва. Мы уже видели, что эти поверхности не влияют на условия равновесия, относящиеся к температуре и потенциалам.

Фундаментальные уравнения для поверхностей разрыва между жидкими массами [44]

В уравнении (497) предполагалось, что начальное состояние системы является равновесным. Единственным ограничением в отношении измененного состояния было то, что изменение должно быть обратимым, т. е. возможно

и противоположное изменение. Ограничим теперь наше рассмотрение только такими изменениями, при которых система остается в равновесии. Чтобы отличать этот случай, можно использовать букву d вместо δ и написать

$$d\varepsilon^S = t d\eta^S + \sigma ds + \mu_1 dm_1^S + \mu_2 dm_2^S + \ldots \tag{501}$$

Поскольку оба рассматриваемых состояния являются состояниями равновесия, то можно пренебречь ограничением в отношении обратимости изменений в системе, так как изменения всегда будут обратимыми по крайней мере в одном из рассматриваемых состояний.

Если проинтегрировать это уравнение, предполагая, что площадь s растет от нуля до некоторого конечного значения s, тогда как материальная система, к части которой относится это уравнение, остается неизменной, то получим

$$\varepsilon^S = t\eta^S + \sigma s + \mu_1 m_1^S + \mu_2 m_2^S + \ldots \tag{502}$$

Соотношение (502) можно применить к любой части произвольной поверхности разрыва (в равновесии), природа которой всюду одинакова или на которой всюду постоянны значения t, σ, μ_1, μ_2, ...

Если продифференцировать это уравнение, считая все входящие в него величины переменными, и сравнить результат с (501), то получим

$$\eta^S dt + s d\sigma + m_1^S d\mu_1 + m_2^S d\mu_2 + \ldots = 0. \tag{503}$$

Если обозначить *поверхностные плотности* энергии, энтропии и отдельных компонентов (см. с. 225) через ε_S, η_S, Γ_1, Γ_2, ..., то получим

$$\varepsilon_S = \varepsilon^S/s, \qquad \eta_S = \eta^S/s, \tag{504}$$

$$\Gamma_1 = m_1^S/s, \qquad \Gamma_2 = m_2^S/s, \quad \ldots, \tag{505}$$

и предыдущее уравнение можно привести к виду

$$d\varepsilon_S = t d\eta_S + \mu_1 d\Gamma_1 + \mu_2 d\Gamma_2 + \ldots, \tag{506}$$

$$\varepsilon_S = t\eta_S + \sigma + \mu_1\Gamma_1 + \mu_2\Gamma_2 + \ldots, \tag{507}$$

$$d\sigma = -\eta_S dt - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \ldots \text{ [45]}. \tag{508}$$

Итак, соприкосновение двух гомогенных масс не налагает никаких ограничений на изменения фазы любой из масс, за тем исключением, что температура и потенциалы действительных компонентов должны быть одинаковыми в обеих массах (см. (482)—(484) и (500)). Действительно, как бы ни изменялись значения давлений в гомогенных массах (вследствие произвольных изменений температуры и потенциалов) и как бы ни менялось поверхностное натяжение, уравнение (500) всегда может выполняться при задании подходящей кривизны поверхности натяжения, по крайней мере до тех пор, пока разность давлений невелика. Кроме того, если какие-либо из потенциалов μ_1, μ_2, ... соответствуют веществам, находящимся только у поверхности разрыва, то их значения могут меняться при изменении поверхностных плотностей этих веществ. Величины t, μ_1, μ_2, ... являются поэтому не-

зависимыми переменными, и из уравнения (508) следует, что σ есть функция этих величин. Если вид этой функции известен, то из нее можно вывести с помощью дифференцирования $n+1$ уравнение (n обозначает полное число компонентов), определяющие величины η_S, Γ_1, Γ_2, ... как функции от только что упомянутых переменных. Это дает нам вместе с (507) $n+3$ независимых уравнения, связывающих $2n+4$ величин, которые встречаются в этих уравнениях. Это все, что можно получить, так как $n+1$ из этих величин являются независимыми переменными. Или же можно считать, что существует $n+3$ независимых уравнений между $2n+5$ величинами, встречающимися в уравнении (502), из которых $n+2$ являются независимыми переменными.

Поэтому уравнение, связывающее

$$\sigma,\ t,\ \mu_1,\ \mu_2,\ \ldots, \tag{509}$$

можно назвать фундаментальным уравнением для поверхности разрыва. Уравнение, связывающее

$$\varepsilon^S,\ \eta^S,\ s,\ m_1^S,\ m_2^S,\ \ldots \tag{510}$$

или

$$\varepsilon_S,\ \eta_S,\ \Gamma_1,\ \Gamma_2,\ \ldots, \tag{511}$$

также может быть названо фундаментальным уравнением в этом же смысле. Действительно, из (501) ясно, что можно считать, что существует некоторое уравнение, связывающее переменные (510), а если это уравнение известно, то, так как $n+2$ из переменных можно считать независимыми (а именно, $n+1$ для $n+1$ изменений природы поверхности разрыва и одно для площади рассматриваемой поверхности), мы можем посредством дифференцирования и сравнения с (501) получить $n+2$ дополнительных уравнения для $2n+5$ величин, присутствующих в (502). Уравнение (506) показывает, что из уравнения для переменных (511) можно вывести эквивалентные соотношения. Кроме того, совершенно очевидно, что уравнение для переменных (510) можно свести к уравнению, связывающему отношения этих переменных, а следовательно, к уравнению для переменных (511).

То же наименование [«фундаментального»] можно присвоить любому уравнению, из которого дифференцированием и с помощью только общих принципов и соотношений могут быть получены $n+3$ независимых соотношения между теми же $2n+5$ величинами.

Если положить

$$\psi^S = \varepsilon^S - t\eta^S, \tag{512}$$

то после дифференцирования и сравнения с (501) получим

$$d\psi^S = -\eta^S dt + \sigma ds + \mu_1 dm_1^S + \mu_2 dm_2^S + \ldots \tag{513}$$

Поэтому уравнение для ψ^S, t, s, m_1^S, m_2^S, ... является фундаментальным уравнением, и его следует рассматривать как полностью эквивалентное любому из других фундаментальных уравнений, которые упоминались выше.

Для читателя не представит труда отметить аналогию между этими фундаментальными уравнениями, которые относятся к поверхностям разрыва, и фундаментальными уравнениями, относящимися к гомогенным массам. Последние были приведены на с. 90—93.

Об экспериментальном определении фундаментальных уравнений для поверхностей разрыва между жидкими массами [46]

Если все вещества, находящиеся на поверхности разрыва, являются компонентами одной или другой из двух гомогенных масс, то потенциалы μ_1, μ_2, . . ., так же как и температура, могут быть найдены из [свойств] этих гомогенных масс [48]. Натяжение σ можно найти с помощью соотношения (500). Но наши измерения практически ограничены теми случаями, когда разность давлений в гомогенных массах мала; действительно, с ростом разности давлений радиусы кривизны вскоре становятся слишком малы для измерения. Поэтому, хотя уравнение $p' = p''$ (которое эквивалентно уравнению, связывающему t, μ_1, μ_2, . . ., поскольку и p' и p'' являются функциями этих переменных) не может точно удовлетворяться в случаях, удобных для измерения поверхностного натяжения, но это уравнение выполняется с такой хорошей точностью при всех измерениях поверхностного натяжения, которые мы в состоянии произвести, что следует считать эти измерения просто устанавливающими значения σ для тех значений t, μ_1, μ_2, . . ., которые удовлетворяют уравнению $p' = p''$, но все же недостаточными для определения степени изменения величины σ при вариациях t, μ_1, μ_2, . . ., несовместимых с уравнением $p' = p''$.

Чтобы показать это более отчетливо, предположим, что t, μ_2, μ_3, . . . остаются постоянными. Тогда согласно (508) и (98)

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1,$$

$$dp' = \gamma_1' d\mu_1,$$

$$dp'' = \gamma_1'' d\mu_1,$$

где γ_1' и γ_1'' обозначают плотности m_1'/v' и m_1''/v_1''. Следовательно,

$$dp' - dp'' = (\gamma_1' - \gamma_1'') d\mu_1$$

и

$$\Gamma_1 d(p' - p'') = (\gamma_1'' - \gamma_1') d\sigma.$$

Но согласно (500)

$$(c_1 + c_2) d\sigma + \sigma d(c_1 + c_2) = d(p' - p'').$$

Поэтому

$$\Gamma_1 (c_1 + c_2) d\sigma + \Gamma_1 \sigma d(c_1 + c_2) = (\gamma_1'' - \gamma_1') d\sigma,$$

---

[48] Здесь предполагается, что термодинамические свойства гомогенных масс уже исследованы и что фундаментальные уравнения этих масс можно считать известными.

или

$$\{\gamma_1'' - \gamma_1' - \Gamma_1 (c_1 + c_2)\}\, d\sigma = \Gamma_1 \sigma d\, (c_1 + c_2).$$

Величина $\Gamma_1\ (c_1 + c_2)$ обычно очень мала по сравнению с $\gamma_1'' - \gamma_1'$. Пренебрегая первым членом, имеем

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{\Gamma_1}{\gamma_1'' - \gamma_1'}\, d\, (c_1 + c_2).$$

Чтобы проинтегрировать это уравнение, можно считать плотности Γ_1, γ_1', γ_1'' постоянными. Это приводит к следующему приближенному соотношению:

$$\ln \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{\Gamma_1}{\gamma_1'' - \gamma_1'}\, (c_1 + c_2),$$

где σ' обозначает величину σ для плоской поверхности. Из этого соотношения следует, что если радиусы кривизны имеют заметную величину, то значение σ будет практически таким же, как и в случае плоской поверхности, а температура и все потенциалы, за исключением одного, имеют те же значения, [что и для плоской поверхности], если плотность компонента, потенциал которого не обладает таким значением, не будет приблизительно одинакова в обеих гомогенных массах. В последнем случае условие, при котором происходят изменения, почти эквивалентно условию равенства давлений.

Таким образом, мы, вообще говоря, не можем рассчитывать, что определим поверхностную плотность Γ_1 по ее значению $-(\partial\sigma/\partial\mu_1)_{t,\,\mu}$ [49], полученному из измерений поверхностных натяжений. То же самое справедливо для Γ_2, Γ_3, . . ., а также для η_S — поверхностной плотности энтропии [47].

Величины ε_S, η_S, Γ_1, Γ_2, . . ., очевидно, вообще слишком малы, чтобы было возможно их непосредственное измерение. Однако если один из компонентов находится только на поверхности разрыва, то может оказаться легче измерить его поверхностную плотность, чем потенциал. Но, за исключением этого случая, имеющего второстепенное значение, обычно нетрудно найти σ как функцию от t, μ_1, μ_2, . . . со значительной степенью точности для плоских поверхностей и чрезвычайно трудно или даже невозможно определить более полно фундаментальное уравнение.

Фундаментальные уравнения для плоских поверхностей разрыва между жидкими массами [48]

Уравнение, выражающее σ через t, μ_1, μ_2, . . ., которое справедливо только тогда, когда поверхность разрыва является плоской, можно назвать фундаментальным уравнением для плоской поверхности разрыва. Интересно рассмотреть подробнее, какие результаты можно извлечь из такого уравнения, особенно в отношении энергии, энтропии и количеств компонентов вблизи поверхности разрыва.

---

[49] Индекс μ означает, что все потенциалы, за исключением стоящего в знаменателе производной, следует считать постоянными.

Эти результаты можно представить в более простой форме, если мы до некоторой степени отступим от метода, которому следовали до сих пор. Особое положение, принятое для разделяющей поверхности (которая определяет поверхностные плотности), было выбрано с целью устранить в (494) член $^1/_2\,(C_1 + C_2)\delta\,(c_1 + c_2)$. Но если кривизна поверхности считается неизменной, то такое положение разделяющей поверхности перестает быть необходимым для упрощения этой формулы. Очевидно, уравнение (501) будет справедливым для плоских поверхностей (предполагается, что они остаются таковыми) независимо от положения разделяющей поверхности с тем лишь исключением, что она должна быть параллельной поверхности разрыва. Поэтому мы вправе выбрать такое положение разделяющей поверхности, которое будет более удобным для какой-нибудь цели.

Такое изменение положения разделяющей поверхности не повлияет ни на одно из уравнений (502)—(513), которые либо были выведены из (501), либо служат для введения новых обозначений. Но выражения ε^S, η^S, m_1^S, m_2^S, . . ., так же как ε_S, η_S, Γ_1, Γ_2, . . . и ψ^S, примут, разумеется, другие значения, если изменится положение этой поверхности. Однако такое изменение не повлияет на величину σ, которую мы можем считать определенной уравнениями (501) или, если угодно, уравнениями (502) или (507). Действительно, если сдвинуть разделяющую поверхность на расстояние λ, отмеряемое по нормали в ту сторону, к которой относится v'', то величины

$$\varepsilon_S,\ \eta_S,\ \Gamma_1,\ \Gamma_2,\ \ldots$$

получат, очевидно, соответствующие приращения

$$\lambda\,(\varepsilon_V'' - \varepsilon_V'),\qquad \lambda\,(\eta_V'' - \eta_V'),\qquad \lambda\,(\gamma_1'' - \gamma_1'),\qquad \lambda\,(\gamma_2'' - \gamma_2'),\ \ldots,$$

где ε_V', ε_V'', η_V', η_V'' обозначают плотности энергии и энтропии в обеих гомогенных массах. Следовательно, согласно уравнению (507) σ получит приращение

$$\lambda\,(\varepsilon_V'' - \varepsilon_V') - t\lambda\,(\eta_V'' - \eta_V') - \mu_1\lambda\,(\gamma_1'' - \gamma_1') - \mu_2\lambda\,(\gamma_2'' - \gamma_2') - \ldots$$

Но согласно (93)

$$-\,p'' = \varepsilon_V'' - t\eta_V'' - \mu_1\gamma_1'' - \mu_2\gamma_2'' - \ldots,$$
$$-\,p' = \varepsilon_V' - t\eta_V' - \mu_1\gamma_1' - \mu_2\gamma_2' - \ldots$$

Поэтому, так как $p' = p''$, приращение σ равно нулю. Значение σ не зависит, следовательно, от положения разделяющей поверхности, если эта поверхность плоская. Но, называя величину σ поверхностным натяжением, мы должны помнить, что она не будет характеристикой натяжения по отношению к любой произвольной поверхности. Рассматриваемая как натяжение, эта величина соответствует положению поверхности, которую мы назвали поверхностью натяжения, и, строго говоря, никакой другой. Однако положение разделяющей поверхности, которую предстоит рассмотреть, не будет отличаться от поверхности натяжения настолько, чтобы это различие оказалось практически важным.

Разделяющую поверхность можно, вообще говоря, поместить так, чтобы общее количество любого выбранного компонента в окрестности поверхности разрыва было таким же, как если бы плотность этого компонента была постоянной вплоть до разделяющей поверхности по ту и другую сторону от нее. Иными словами, мы можем расположить разделяющую поверхность так, чтобы какая-нибудь одна из величин Γ_1, Γ_2, . . . обратилась в нуль. Единственным исключением является случай, когда некоторый компонент имеет одинаковую плотность в обеих гомогенных массах. По отношению к компоненту, который имеет почти одинаковую плотность в обеих массах, такое определение положения разделяющей поверхности могло бы вызвать возражения, так как разделяющая поверхность могла бы заметно не совпадать с физической поверхностью разрыва. Предположим, что γ_1' не равна (и не слишком близка к) γ_1'' и что разделяющая поверхность расположена так, чтобы сделать $\Gamma_1 = 0$. Тогда уравнение (508) сводится к

$$d\sigma = -\eta_{S(1)}\,dt - \Gamma_{2(1)}\,d\mu_2 - \Gamma_{3(1)}\,d\mu_3 - \ldots, \tag{514}$$

где для большей ясности используются обозначения $\eta_{S(1)}$, $\Gamma_{2(1)}$, . . ., показывающие, что величины η_S, Γ_2, . . . определены при таком расположении разделяющей поверхности, что $\Gamma_1 = 0$. Теперь мы можем считать все дифференциалы в правой части этого уравнения независимыми, не нарушая условия, что поверхность должна оставаться плоской, т. е. что $dp' = dp''$. Это сразу же вытекает из выражений для величин dp' и dp'', даваемых уравнением (98). Кроме того, как уже было отмечено, если фундаментальные уравнения обеих гомогенных масс известны, то уравнение $p' = p''$ дает соотношение между величинами t, μ_1, μ_2, . . . Следовательно, если величина σ для плоской поверхности также известна как функция от t, μ_1, μ_2, . . ., то мы можем исключить μ_1 из этого выражения с помощью соотношения, выведенного из равенства давлений, и получить для плоской поверхности величину σ как функцию от t, μ_2, μ_3, . . . Отсюда, дифференцируя, можно получить непосредственно величины $\eta_{S(1)}$, $\Gamma_{2(1)}$, $\Gamma_{3(1)}$, . . . как функции от t, μ_2, μ_3, . ., Это было бы удобной формой фундаментального уравнения. Но если исключение p', p'' и μ_1 из конечных уравнений представляет алгебраические трудности, то из соответствующих дифференциальных уравнений мы можем во всех случаях легко исключить dp', dp'', $d\mu_1$ и получить таким образом дифференциальное уравнение, из которого, сравнивая с (514), можно сразу найти величины $\eta_{S(1)}$, $\Gamma_{2(1)}$, $\Gamma_{3(1)}$, . . . как функции от t, μ_1, μ_2, . . . [50].

---

[50] Пусть жидкая ртуть соприкасается на плоской поверхности со смесью паров воды и ртути. Обозначим через μ_1 и μ_2 соответственно потенциалы ртути и воды и поместим разделяющую поверхность так, что $\Gamma_1 = 0$, т. е. так, что полное количество ртути будет таким же, как если бы жидкая ртуть достигала этой поверхности с одной стороны, а пары ртути — с другой, без изменения плотностей с каждой из сторон. Тогда $\Gamma_{2(1)}$ представляет собой избыточное количество воды в окрестности этой поверхности в расчете на единицу площади по сравнению с тем количеством, которое было бы [здесь], если бы водяной пар доходил до самой этой поверхности без изменения плотности. Эта величина (которую можно назвать количеством воды, конденсированной на поверхности ртути) определяется уравнением

$$\Gamma_{2(1)} = -\partial\sigma/\partial\mu_2.$$

Те же самые физические соотношения можно, разумеется, вывести, продолжая использовать поверхность натяжения в качестве разделяющей поверхности, но формулы, выражающие эти соотношения, будут менее простыми. Если положить t, μ_3, μ_4, . . . постоянными, то согласно (98) и (508) будем иметь

$$dp' = \gamma_1' d\mu_1 + \gamma_2' d\mu_2,$$
$$dp'' = \gamma_1'' d\mu_1 + \gamma_2'' d\mu_2,$$
$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2,$$

где можно принять, что Γ_1 и Γ_2 определяются по отношению к поверхности натяжения. Тогда, если $dp' = dp''$, то

$$(\gamma_1' - \gamma_1'') d\mu_1 + (\gamma_2' - \gamma_2'') d\mu_2 = 0$$

и

$$d\sigma = \Gamma_1 \frac{\gamma_2' - \gamma_2''}{\gamma_1' - \gamma_1''} d\mu_2 - \Gamma_2 d\mu_2,$$

(В этой производной, так же как и в следующей, температура считается постоянной, а поверхность разрыва плоской. На практике можно считать, что последнее условие выполняется в случае любой обычной кривизны.)

Если давление в смеси паров подчиняется закону Дальтона (см. с. 157, 159), то при постоянной температуре

$$dp_2 = \gamma_2 d\mu_2,$$

где p_2 обозначает часть давления паров, обусловленную водяным паром, а γ_2 — плотность водяного пара. Отсюда получаем

$$\Gamma_{2(1)} = -\gamma_2 \frac{\partial \sigma}{\partial p_2}.$$

Для температур ниже 100° С это выражение, разумеется, будет точным, так как давлением, обусловленным парами ртути, можно пренебречь.

Значение σ для $p_2 = 0$ и температуры 20° С должно приблизительно совпадать с поверхностным натяжением ртути на границе с воздухом или равняться 55,03 г на линейный метр согласно Квинке (*Quincke J.*— Ann. Phys., 1870, 139, S. 27). Значение σ при той же температуре, когда конденсированная вода начинает проявлять свойства воды в массе, будет равняться сумме поверхностных натяжений ртути на границе с водой и воды на границе с ее собственным паром. Это составит, согласно тому же автору, 42,58 + 8,25, или 50,83 г/м, если пренебречь разностью поверхностных натяжений воды [на границе] с ее паром и с воздухом. Поэтому, когда p_2 возрастает от нуля до 236400 г/м² (когда вода начинает конденсироваться *в массе*), σ уменьшается от примерно 55,05 до примерно 50,83 г/м. Если бы общий ход зависимости σ [от p_2] для промежуточных значений p_2 был определен из опыта, то нетрудно было бы произвести примерную оценку величины поверхностной плотности $\Gamma_{2(1)}$ для различных давлений, меньших, чем давление насыщенного пара. Надо отметить, что определение поверхностной плотности отнюдь не зависит только от ничтожно малых разностей поверхностного натяжения. Наибольшая трудность при определении этих величин, несомненно, состояла бы в том, чтобы отличить уменьшение поверхностного натяжения, обусловленное водой, от обусловленного другими веществами, которые могут случайно присутствовать. Такие опыты, благодаря использованию ртути при измерениях удельного веса паров, имеют существенное практическое значение.

или

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_2}\right)_{p'-p'',\, t,\, \mu_3,\, \mu_4,\ldots} = -\Gamma_2 + \Gamma_1 \frac{\gamma_2' - \gamma_2''}{\gamma_1' - \gamma_1''}. \qquad (515)$$

Читатель может заметить, что $\Gamma_1/(\gamma_1' - \gamma_1'')$ представляет собой расстояние между поверхностью натяжения и той разделяющей поверхностью, для которой $\Gamma_1 = 0$. Поэтому правая часть последнего уравнения эквивалентна $-\Gamma_{2(1)}$.

Если какое-либо составляющее вещество имеет одинаковую плотность в двух гомогенных массах, разделенных плоской поверхностью разрыва, то величина поверхностной плотности для этого компонента не зависит от положения разделяющей поверхности. Лишь в этом случае мы можем вывести значение поверхностной плотности компонента по отношению к поверхности натяжения из одного фундаментального уравнения для плоской поверхности. Таким образом, в последнем уравнении при $\gamma_2' = \gamma_2''$ правая часть сведется к $-\Gamma_2$. Надо заметить, что требование постоянства $p' - p''$, t, μ_3, μ_4, . . . равносильно в этом случае требованию постоянства t, μ_1, μ_3, μ_4, . . .

В основном то же самое справедливо для поверхностной плотности энтропии или энергии, если какая-либо из этих величин имеет одинаковую плотность в двух гомогенных массах [51].

Об устойчивости поверхностей разрыва между жидкими массами [49]

Рассмотрим сначала устойчивость пленки, разделяющей гомогенные массы, по отношению к изменениям ее природы, в то время как ее положение и природа гомогенных масс не изменяются. Для этого удобно предположить, что гомогенные массы очень велики и весьма устойчивы по отношению к возможному образованию любых других гомогенных масс из их компонентов, а также что поверхность разрыва является плоской и однородной.

---

[51] Что касается вопросов, относящихся только к *форме* поверхностей разрыва, то та точность, с которой мы рассматривали положение разделяющей поверхности, очевидно, совершенно не обязательна. Эта точность применялась не для механической стороны проблемы, которая не требует, чтобы поверхность определялась с большей тщательностью, чем мы можем использовать в наших наблюдениях, а с целью придать определенные значения поверхностным плотностям энергии, энтропии и количеств компонентов. Величины этих плотностей играют, как мы видели, важную роль в соотношениях, связывающих натяжение поверхности разрыва и состав масс, которые она разделяет.

Произведение σs поверхностного натяжения и площади поверхности можно рассматривать как *свободную энергию*, связанную с поверхностью, в системе, в которой температура и потенциалы μ_1, μ_2 ... (или разности этих потенциалов и гравитационного потенциала (см. с. 150), если система находится под действием сил тяжести) поддерживаются постоянными. Значение σ, так же как и s, практически не зависит от точного положения, которое приписывается разделяющей поверхности (до тех пор, пока она практически совпадает с поверхностью разрыва). Однако ε_S — *поверхностная плотность энергии* в том смысле, в каком этот термин употребляется в данной работе,— требует, подобно поверхностным плотностям энтропии и отдельных компонентов, более точной локализации разделяющей поверхности.

Будем отмечать величины, относящиеся к действительным компонентам одной или обеих гомогенных масс, индексами a, b, . . ., а величины, соответствующие компонентам, которые находятся только на поверхности разрыва, индексами g, h, . . . Рассмотрим изменение энергии всей системы вследствие заданного изменения природы малого участка поверхности разрыва. При этом энтропия всей системы и полные количества отдельных компонентов остаются постоянными, так же как и объем каждой из гомогенных масс, определяемый поверхностью натяжения. Предполагается, что рассматриваемый малый участок поверхности разрыва в его новом состоянии по-прежнему однороден по природе и таков, что может находиться в равновесии между данными гомогенными массами, природа и термодинамическое состояние которых, очевидно, заметно не меняются. Предполагается, что и остальная часть поверхности разрыва также остается однородной, причем вследствие ее бесконечно большого размера она изменяется по своим свойствам бесконечно мало по сравнению с первым участком. Обозначим через $\Delta\varepsilon^S$ приращение поверхностной энергии этого первого участка, через $\Delta\eta^S$, Δm_a^S, Δm_b^S, ..., Δm_g^S, Δm_h^S, . . .— приращения поверхностной энтропии и количеств компонентов, которые считаются принадлежащими этой поверхности. Приращения различных компонентов и энтропии, которые получит остальная часть системы, равны

$$-\Delta\eta^S, \quad -\Delta m_a^S, \quad -\Delta m_b^S, \ldots, \quad -\Delta m_g^S, \quad -\Delta m_h^S, \ldots,$$

а соответствующее приращение энергии согласно (12) и (501) имеет вид

$$-t\Delta\eta^S - \mu_a\Delta m_a^S - \mu_b\Delta m_b^S - \ldots - \mu_g\Delta m_g^S - \mu_h\Delta m_h^S - \ldots$$

Следовательно, общее приращение энергии во всей системе будет

$$\Delta\varepsilon^S - t\Delta\eta^S - \mu_a\Delta m_a^S - \mu_b\Delta m_b^S - \ldots - \mu_g\Delta m_g^S - \mu_h\Delta m_h^S - \ldots \qquad (516)$$

Предположим, что значение этого выражения с необходимостью положительно как для конечных, так и для бесконечно малых изменений природы того участка пленки, к которому относятся $\Delta\varepsilon^S$, . . . [52]. Тогда для любых возможных изменений в природе пленки приращение энергии всей системы будет положительным, и эта пленка будет устойчивой по крайней мере по отношению к изменениям в ее природе, не меняющим ее положения. Действительно, если написать $D\varepsilon^S, D\eta^S, Dm_a^S, Dm_b^S, \ldots, Dm_g^S, Dm_h^S, \ldots$ для энергии и т. д. любого элемента поверхности разрыва, то из только что сделанного предположения немедленно следует

$$\Delta D\varepsilon^S - t\Delta D\eta^S - \mu_a\Delta Dm_a^S - \mu_b\Delta Dm_b^S - \ldots - \mu_g\Delta Dm_g^S - \mu_h\Delta Dm_h^S - \ldots > 0. \quad (517)$$

---

[52] В случае бесконечно малых изменений в природе пленки значок Δ нужно понимать, как и в других местах этой работы, как включающий бесконечно малые высших порядков. В противном случае согласно уравнению (501) приведенное выше выражение было бы равно нулю.

Интегрируя по всей поверхности с учетом того, что

$$\Delta\int Dm_g^S=0, \qquad \Delta\int Dm_h^S=0,\ldots,$$

мы получаем

$$\Delta\int D\varepsilon^S-t\Delta\int D\eta^S-\mu_a\Delta\int Dm_a^S-\mu_b\Delta\int Dm_b^S-\ldots>0. \tag{518}$$

Здесь $\Delta\int D\eta^S$ — приращение энтропии всей поверхности, и поэтому $-\Delta\int D\eta^S$ — приращение энтропии в обеих гомогенных массах. Подобным образом $-\Delta\int Dm_a^S$, $-\Delta\int Dm_b^S$, . . . представляют собой приращения количества каждого из компонентов этих масс. Поэтому выражение

$$-t\Delta\int D\eta^S-\mu_a\Delta\int Dm_a^S-\mu_b\Delta\int Dm_b^S-\ldots$$

обозначает согласно уравнению (12) приращение энергии обеих гомогенных масс, и так как $\Delta\int D\varepsilon^S$ обозначает приращение энергии поверхности, то приведенное выше условие выражает тот факт, что приращение полной энергии системы положительно. Хотя мы рассмотрели только возможность образования пленок, которые могут находиться в равновесии между заданными гомогенными массами, это не обесценивает наш вывод об устойчивости пленки: действительно, интересуясь, будет ли система в каком-либо состоянии обладать меньшей энергией, чем в данном состоянии, нужно рассмотреть только состояние с наименьшей энергией, которое непременно является равновесным.

Если выражение (516) может принимать отрицательные значения при бесконечно малых изменениях природы того участка пленки, к которому относятся эти обозначения, то пленка, очевидно, является неустойчивой.

Если это выражение может принимать отрицательные значения, но только для конечных, а не для бесконечно малых изменений природы этого участка пленки, то пленка является *практически неустойчивой* [53], т. е. если на малом участке пленки произведено такое изменение, то это возмущение будет стремиться возрасти. Но может оказаться необходимым, чтобы начальное возмущение занимало также конечную область поверхности, на которой оно возникает, ибо мы не имеем права предполагать, что термодинамические соотношения для бесконечно малой части поверхности разрыва не зависят от соседних частей. С другой стороны, рассматриваемые изменения таковы, что каждый участок пленки остается в равновесии с гомогенными массами, находящимися по обе стороны от него. Если при некотором конечном изменении состояния, удовлетворяющем этому условию, энергия системы будет уменьшаться, то может оказаться, что энергия способна уменьшаться и в результате бесконечно малого изменения, которое не удовлетворяет такому условию. Поэтому мы должны оставить открытым вопрос о том, будет ли пленка, являющаяся в данном случае практически неустойчивой, также неустойчива в математически строгом смысле этого слова.

[53] По поводу смысла, в котором употребляется этот термин, ср. с. 83—84.

Рассмотрим более подробно условие практической устойчивости, в котором нет необходимости различать конечные и бесконечно малые изменения. Чтобы определить, может ли выражение (516) принимать отрицательные значения, нужно рассмотреть только наименьшее значение, которое оно способно принять. Напишем выражение (516) в более полной форме:

$$\varepsilon^{S''} - \varepsilon^{S'} - t(\eta^{S''} - \eta^{S'}) - \mu_a(m_a^{S''} - m_a^{S'}) - \mu_b(m_b^{S''} - m_b^{S'}) - \ldots$$
$$\ldots - \mu_g'(m_g^{S''} - m_g^{S'}) - \mu_h'(m_h^{S''} - m_h^{S'}) - \ldots, \qquad (519)$$

где с помощью одиночных и двойных штрихов различаются величины, относящиеся к первому и второму состояниям пленки, а буквы без штрихов обозначают величины, которые имеют одинаковые значения в обоих состояниях. Если считать переменными только величины, отмеченные двойными штрихами, а площадь поверхности — постоянной, то согласно (501) дифференциал этого выражения сведется к виду

$$(\mu_g'' - \mu_g')dm_g^{S''} + (\mu_h'' - \mu_h')dm_h^{S''} + \ldots$$

Чтобы это выражение не могло принимать отрицательных значений, необходимо положить

$$\mu_g'' = \mu_g', \quad \text{если} \quad m_g^{S''} \text{ не равно нулю,}$$

$$\mu_h'' = \mu_h', \quad \text{если} \quad m_h^{S''} \text{ не равно нулю.}$$

В силу этих соотношений и уравнения (502) выражение (519), т. е. (516), сведется к

$$\sigma''s - \sigma's,$$

которое будет положительным или отрицательным в зависимости от того, будет ли разность

$$\sigma'' - \sigma' \qquad (520)$$

положительной или отрицательной.

Таким образом, пленка устойчива, если ее поверхностное натяжение меньше натяжения всякой другой пленки с теми же компонентами, способной существовать между теми же гомогенными массами (и имеющей поэтому те же значения t, μ_a, μ_b, . . .) и обладающей, кроме того, теми же значениями потенциалов μ_g, μ_h, . . . до тех пор, пока содержит вещества, к которым относятся эти потенциалы. Но пленка будет практически неустойчива, если какая-либо другая такая же пленка имеет меньшее натяжение. (Ср. выражение (141), с помощью которого проверяется практическая устойчивость гомогенных масс.)

Однако для устойчивости поверхности разрыва по отношению к *деформации*, очевидно, необходимо, чтобы величина поверхностного натяжения была положительной. Более того, согласно (502) для поверхности разрыва имеем

$$\varepsilon^S - t\eta^S - \mu_a m_a^S - \mu_b m_b^S - \ldots - \mu_g m_g^S - \mu_h m_h^S - \ldots = \sigma s,$$

и согласно (93) для двух гомогенных масс

$$\varepsilon' - t\eta' - pv' - \mu_a m_a' - \mu_b m_b' - \ldots = 0,$$

$$\varepsilon'' - t\eta'' + pv'' - \mu_a m_a'' - \mu_b m_b'' - \ldots = 0,$$

поэтому, если обозначить через ε, η, v, m_a, m_b, ..., m_g, m_h, ... полную энергию и т. д. сложной массы, состоящей из двух таких гомогенных масс, разделенных такой поверхностью разрыва, то, складывая эти уравнения, получим

$$\varepsilon - t\eta + pv - \mu_a m_a - \mu_b m_b - \ldots - \mu_g m_g - \mu_h m_h - \ldots = \sigma s.$$

Теперь, если значение σ отрицательно, то величина левой части этого уравнения будет уменьшаться с ростом s и поэтому может быть уменьшена в результате сведения [путем деформации] всей массы к двум тонким смежным слоям рассматриваемых [различных] гомогенных масс. Для подобного уменьшения левой части при данном значении v не имеется никаких ограничений до тех пор, пока применимо последнее уравнение, т. е. пока эти слои имеют свойства подобных слоев, взятых внутри масс. Но легко можно показать (как в аналогичном случае на с. 82—83), что если величины

$$t,\ p,\ \mu_a,\ \mu_b,\ \ldots,\ \mu_g,\ \mu_h,\ \ldots$$

рассматриваются как заданные и определяемые рассматриваемой поверхностью разрыва, а величины

$$\varepsilon,\ \eta,\ m_a,\ m_b,\ \ldots,\ m_g,\ m_h,\ \ldots$$

— переменные и могут определяться некоторым телом с заданным объемом v, то левая часть этого уравнения не может иметь бесконечное отрицательное значение и должна поэтому принимать наименьшее возможное значение, которое будет отрицательным, если вообще имеется хоть одно отрицательное значение, т. е. если σ отрицательно.

Тело, определяющее значения ε, η, ..., которые соответствуют наименьшему значению обсуждаемого выражения, является, очевидно, существенно гомогенным. Система, состоящая из двух гомогенных масс и поверхности разрыва с отрицательным натяжением, является по отношению к образованию такого тела согласно (53) (см. также с. 84), по крайней мере, практически неустойчивой, если поверхность разрыва весьма велика и может поставлять [телу] необходимый материал без существенного изменения величин потенциалов. (Это ограничение отпадает, если все компоненты присутствуют в гомогенных массах.) Поэтому в системе, удовлетворяющей условию практической устойчивости по отношению к возможному образованию всяческих гомогенных масс, отрицательные натяжения поверхностей разрыва безусловно исключаются.

Рассмотрим теперь условие, которое получается, если применить (516) к бесконечно малым изменениям. Это выражение можно, как и раньше, представить в форме (519), а затем с помощью уравнения (502) привести к виду

$$s(\sigma'' - \sigma') + m_g^{S''}(\mu_g'' - \mu_g') + m_h^{S''}(\mu_h'' - \mu_h') + \ldots$$

То, что это выражение должно быть положительным, когда входящие в него величины определены двумя пленками, бесконечно мало отличающимися друг от друга, есть необходимое условие устойчивости пленки, к которой относятся буквы с одним штрихом. Но если одна пленка устойчива, то и другая, вообще говоря, должна быть также устойчивой, и различие между пленками в отношении их устойчивости существенно только у границ устойчивости. Если все пленки устойчивы для любых значений μ_g, μ_h, ... или в определенных пределах этих значений, то очевидно, что значение написанного выражения должно быть положительным, если входящие в него величины определены для любых двух пленок, которые бесконечно мало отличаются одна от другой в тех же пределах изменения величин. Для таких совокупных определений устойчивости можно написать условие

$$-s\Delta\sigma - m_g^S\Delta\mu_g - m_h^S\Delta\mu_h - \ldots > 0$$

или

$$\Delta\sigma < -\Gamma_g\Delta\mu_g - \Gamma_h\Delta\mu_h - \ldots \quad (521)$$

При сравнении этой формулы с (508) оказывается, что в пределах устойчивости производные второго и высших порядков от натяжения, рассматриваемого как функция от потенциалов веществ, находящихся только на поверхности разрыва (потенциалы веществ, находящихся в однородных массах, и температура считаются постоянными), удовлетворяют условиям, которые сделали бы натяжение максимальным, если бы выполнялись необходимые условия в отношении первых производных.

В предыдущем обсуждении устойчивости предполагалось, что поверхность разрыва плоская. Поскольку натяжение считалось положительным, не могло быть никакой тенденции к изменению формы поверхности. Перейдем теперь к рассмотрению изменений, связанных с движением или изменением формы поверхности натяжения, причем мы сначала предположим, что форма была и остается сферической и повсюду однородной.

Для того чтобы равновесие сферической массы, полностью окруженной бесконечно большой массой, отличной по природе, было бы безразличным по отношению к изменениям величины радиуса сферы r, очевидно, необходимо, чтобы уравнение (500), которое в этом случае можно записать в виде

$$2\sigma = r\,(p' - p''), \quad (522)$$

продолжало оставаться справедливым для изменяющихся значений r вместе с другими условиями равновесия. Следовательно, для состояния равновесия, которое соответствует границе между устойчивостью и неустойчивостью, необходимо, чтобы уравнение

$$2d\sigma = (p' - p'')dr + rdp'$$

удовлетворялось, когда связи между $d\sigma$, dp' и dr определены из фундаментальных уравнений в предположении, что выполняются условия равновесия, относящиеся к температуре и потенциалам. (Производные в последующих уравнениях должны определяться при этом предположении.) Кроме того,

если

$$r\frac{\partial p'}{\partial r} < 2\frac{\partial \sigma}{\partial r} - p' + p'', \tag{523}$$

т. е. если давление во внутренней массе возрастает менее быстро (или уменьшается более быстро) с ростом радиуса, чем это необходимо для того, чтобы сохранить безразличное равновесие, то равновесие является устойчивым. Если же

$$r\frac{\partial p'}{\partial r} > 2\frac{\partial \sigma}{\partial r} - p' + p'', \tag{524}$$

то равновесие неустойчиво. В оставшемся случае, когда

$$r\frac{\partial p'}{\partial r} = 2\frac{\partial \sigma}{\partial r} - p' + p'', \tag{525}$$

необходимы, конечно, дополнительные условия, чтобы точно определить, является ли равновесие устойчивым или неустойчивым, но в общем случае равновесие будет устойчивым по отношению к изменениям в одном направлении и неустойчивым относительно изменений в противоположном направлении и поэтому должно считаться неустойчивым. Следовательно, мы можем, вообще говоря, назвать (523) условием устойчивости.

Если внутренняя масса и поверхность разрыва образованы исключительно из веществ, которые являются также компонентами внешней массы, то p' и σ не могут изменяться, и при выполнении условия (524) равновесие неустойчиво.

Но если внутренняя гомогенная масса или поверхность разрыва содержат вещества, которые не являются компонентами массы, окружающей рассматриваемую поверхность, то равновесие может быть устойчивым. Если имеется только одно такое вещество и мы обозначим его плотности и потенциал через γ_1', Γ_1 и μ_1, то условие устойчивости (523) сведется к виду

$$\left(r\frac{\partial p'}{\partial \mu_1} - 2\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_1}\right)\frac{\partial \mu_1}{\partial r} < p'' - p'$$

или согласно (98) и (508)

$$(r\gamma_1' + 2\Gamma_1)\frac{\partial \mu_1}{\partial r} < p'' - p'. \tag{526}$$

В этих и во всех последующих выражениях при обсуждении этого случая температура и потенциалы μ_2, μ_3, ... считаются постоянными. Но выражение

$$\gamma_1' v' + \Gamma_1 s,$$

которое представляет полное количество компонента, указанного индексом $_1$, должно быть постоянным. Оно, очевидно, равняется

$$\frac{4}{3}\pi r^3\gamma_1' + 4\pi r^2\Gamma_1.$$

Деля на 4π и дифференцируя, получаем

$$(r^2\gamma_1' + 2r\Gamma_1)\,dr + \frac{1}{3}r^3\,d\gamma_1' + r^2\,d\Gamma_1 = 0$$

или, так как γ_1' и Γ_1 являются функциями от μ_1,

$$(r\gamma_1' + 2\Gamma_1)\,dr + \left(\frac{r^2}{3}\frac{\partial\gamma_1'}{\partial\mu_1} + r\frac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1}\right)d\mu_1 = 0. \qquad (527)$$

С помощью этого уравнения условие устойчивости сводится к виду

$$\frac{(r\gamma_1' + 2\Gamma_1)^2}{\dfrac{r^2}{3}\dfrac{\partial\gamma_1'}{\partial\mu_1} + r\dfrac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1}} > p' - p''. \qquad (528)$$

Если исключить r с помощью уравнения (522), то получим

$$\frac{\dfrac{\gamma_1'}{p' - p''} + \dfrac{\Gamma_1}{\sigma}}{\dfrac{1}{3(p' - p'')}\dfrac{\partial\gamma_1'}{\partial\mu_1} + \dfrac{1}{2\sigma}\dfrac{\partial\Gamma_1}{\partial\mu_1}} > 1. \qquad (529)$$

Если p' и σ известны как функции от t, μ_1, μ_2, . . ., то левую часть этого условия можно выразить в виде функции указанных переменных и p''. Это даст нам возможность определить для любого заданного состояния внешней массы те значения μ_1, при которых равновесие будет устойчивым или неустойчивым.

Если компонент, которому соответствуют γ_1' и Γ_1, находится только на поверхности разрыва, то условие устойчивости сводится к

$$\frac{\Gamma_1^2}{\sigma}\frac{\partial\mu_1}{\partial\Gamma_1} > \frac{1}{2}. \qquad (530)$$

Так как $\Gamma_1 = -\partial\sigma/\partial\mu_1$, то мы можем написать также

$$\frac{\Gamma_1}{\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial\Gamma_1} < -\frac{1}{2} \quad \text{или} \quad \frac{\partial\ln\sigma}{\partial\ln\Gamma_1} < -\frac{1}{2}. \qquad (531)$$

С другой стороны, если $\Gamma_1 = 0$ и $\partial\Gamma_1/\partial\mu_1 = 0$, то условие устойчивости сводится к

$$\frac{3\gamma_1'^2}{p' - p''}\frac{\partial\mu_1}{\partial\gamma_1'} > 1. \qquad (532)$$

Так как $\gamma_1' = \partial p'/\partial\mu_1$, то можно также написать

$$\frac{\gamma_1'}{p' - p''}\frac{\partial p'}{\partial\gamma_1'} > \frac{1}{3} \quad \text{или} \quad \frac{\partial\ln(p' - p'')}{\partial\ln\gamma_1'} > \frac{1}{3}. \qquad (533)$$

Если r велико, то это будет хорошим приближением для любых значений Γ_1, если только γ_1' не слишком мала. Оба частных условия (531) и (533) могут быть выведены из самых элементарных рассуждений.

Подобные условия устойчивости могут быть найдены и тогда, когда во внутренней массе или на поверхности разрыва имеется более одного вещества из тех, которые не являются компонентами окружающей массы. В этом случае вместо (526) мы имеем условие вида

$$(r\gamma_1' + 2\Gamma_1)\frac{\partial\mu_1}{\partial r} + (r\gamma_2' + 2\Gamma_2)\frac{\partial\mu_2}{\partial r} + \ldots < p'' - p', \tag{534}$$

из которого можно исключить $\partial\mu_1/\partial r$, $\partial\mu_2/\partial r$, ... с помощью уравнений, выведенных из того условия, что выражения

$$\gamma_1' v' + \Gamma_1 s, \qquad \gamma_2' v' + \Gamma_2 s, \ldots$$

должны оставаться постоянными.

Почти такой же метод можно применить и к следующей задаче. Две различные гомогенные жидкости разделены перегородкой, имеющей круглое отверстие, причем их объемы могут изменяться только благодаря движению поверхности разрыва, которая примыкает к краям отверстия. Требуется определить, будет ли равновесие этой поверхности устойчивым или неустойчивым.

Условие устойчивости, выведенное из (522), можно в этом случае записать следующим образом:

$$r\frac{\partial(p' - p'')}{\partial v'} < 2\frac{\partial\sigma}{\partial v'} - (p' - p'')\frac{\partial r}{\partial v'}, \tag{535}$$

где величины, относящиеся к вогнутой стороне поверхности натяжения, отмечены одним штрихом.

Если обе массы бесконечно велики или бесконечно велика та из них, которая содержит все компоненты, то $p' - p''$ и σ будут постоянными, и условие сводится к

$$\partial r/\partial v' < 0.$$

Поэтому равновесие будет устойчивым или неустойчивым в соответствии с тем, меньше ли поверхность натяжения, чем полусфера, или больше ее.

Вернемся теперь к общей задаче. Если обозначить через x длину отрезка на оси круглого отверстия, который расположен между центром отверстия и поверхностью натяжения; через R — радиус отверстия и через V' — значение v', когда поверхность натяжения является плоской, то имеем следующие геометрические соотношения:

$$R^2 = 2rx - x^2$$

и

$$v' = V' + \frac{2}{3}\pi r^2 x - \frac{1}{3}\pi R^2(r - x) = V' + \pi r x^2 - \frac{1}{3}\pi x^3.$$

Дифференцируя, находим

$$(r - x)\,dx + x\,dr = 0$$

и

$$dv' = \pi x^2\,dr + (2\pi r x - \pi x^2)\,dx,$$

откуда

$$(r-x)\,dv' = -\pi r x^2\,dr. \tag{536}$$

С помощью этого соотношения условие устойчивости можно свести к виду

$$\frac{\partial p'}{\partial v'} - \frac{\partial p''}{\partial v'} - \frac{2}{r}\frac{\partial \sigma}{\partial v'} < (p'-p'')\frac{r-x}{\pi r^2 x^2}. \tag{537}$$

Предположим теперь, что температура и все потенциалы, за исключением одного μ_1, считаются постоянными. Это соответствует случаю, когда одна из гомогенных масс очень велика и содержит все компоненты системы, за исключением одного, или когда обе эти массы очень велики и на поверхности разрыва имеется только одно вещество, которое не является компонентом ни одной из масс, а также такому случаю, когда вся система состоит только из одного компонента и на ее поверхности поддерживается постоянная температура. Условие (537) сводится согласно (98) и (508) к виду

$$\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \frac{2\Gamma_1}{r}\right)\frac{\partial \mu_1}{\partial v_1} < (p'-p'')\frac{r-x}{\pi r^2 x^2}. \tag{538}$$

Но величина

$$\gamma_1' v' + \gamma_1'' v'' + \Gamma_1 s$$

(полное количество компонента, отмеченного индексом $_1$) должна быть постоянной. Поэтому так как

$$dv'' = -dv' \quad \text{и} \quad ds = \frac{2}{r}dv',$$

то

$$\left(v'\frac{\partial \gamma_1'}{\partial \mu_1} + v''\frac{\partial \gamma_1''}{\partial \mu_1} + s\frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1}\right)d\mu_1 + \left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \frac{2\Gamma_1}{r}\right)dv' = 0. \tag{539}$$

Согласно этому уравнению условие устойчивости принимает вид

$$\frac{\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \dfrac{2\Gamma_1}{r}\right)^2}{v'\dfrac{\partial \gamma_1'}{\partial \mu_1} + v''\dfrac{\partial \gamma_1''}{\partial \mu_1} + s\dfrac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1}} > (p'-p'')\frac{x-r}{\pi x^2 r^2}. \tag{540}$$

Если вещество, отмеченное индексом, является компонентом обеих гомогенных масс, то членами $2\Gamma_1/r$ и $s\,\partial\Gamma_1/\partial\mu_1$ обычно можно пренебречь. Если же это вещество не является компонентом ни одной из масс, то члены γ_1', γ_1'', $v'\dfrac{\partial \gamma_1'}{\partial \mu_1}$, $v''\dfrac{\partial \gamma_1''}{\partial \mu_1}$ можно, разумеется, вычеркнуть, однако мы не должны применять эту формулу в таких случаях, когда вещество распределено по перегородке, разделяющей гомогенные массы.

В только что рассмотренных случаях проблема устойчивости некоторых поверхностей натяжения решалась путем анализа случая безразличного равновесия. При этом условие безразличного равновесия давало уравнение для границы устойчивости. По-видимому, этот метод, так же как и любой другой,

приводит непосредственно к цели, когда она заключается в определении значения некоторой величины на границе устойчивости или в нахождении соотношения, которое существует на этой границе между определенными величинами, характеризующими состояние системы. Но задачи более общего характера могут потребовать и более общего рассуждения.

Пусть требуется установить устойчивость или неустойчивость жидкой системы в данном состоянии равновесия по отношению к перемещению поверхностей натяжения и сопровождающим этот процесс изменениям. Предполагается, что выполнены условия внутренней устойчивости для разделенных гомогенных масс, а также условия устойчивости для поверхностей разрыва, которые относятся к малым участкам этих поверхностей вместе с примыкающими к этим участкам массами. (Условия устойчивости, которые предполагаются здесь выполненными, уже частично обсуждались и будут обсуждаться в дальнейшем.) Фундаментальные уравнения для всех имеющихся в системе масс и поверхностей предполагаются известными. При применении общих критериев устойчивости, которые были приведены на с. 62—63, мы сталкиваемся со следующим затруднением.

Вопрос об устойчивости системы определяется рассмотрением состояний системы, которые немного отличаются от тех, устойчивость которых надо исследовать. Эти измененные состояния системы, вообще говоря, не являются состояниями равновесия, и соотношения, выраженные фундаментальными уравнениями, могут для них не выполняться. Более того, если мы попытаемся описать измененное состояние системы с помощью измененных значений величин, описывающих начальное состояние, и если эти измененные значения несовместимы с равновесием, то они могут оказаться вообще неприменимыми для того, чтобы точно определить какое-либо состояние системы. Так, например, для двух соприкасающихся гомогенных масс с определенными фазами, если эти фазы таковы, что удовлетворяют всем условиям равновесия, природа поверхности разрыва полностью определена (если она не содержит дополнительных компонентов). Но если фазы не удовлетворяют всем условиям равновесия, то природа поверхности разрыва не только не определена, но и не поддается описанию с помощью известных значений тех величин, которые применялись, чтобы выразить природу поверхностей разрыва при равновесии. Например, если температуры в соприкасающихся гомогенных массах различны, мы не можем охарактеризовать термическое состояние поверхности разрыва, приписывая ей какую угодно температуру. Было бы необходимо дать закон, по которому температура меняется от одного значения к другому [при переходе через границу], и если бы такой закон был известен, мы никак не могли бы его применить для нахождения других величин, если только изменение температуры не происходило бы столь постепенно, что можно было бы считать изменение температуры в окрестности любой точки не влияющим на термодинамическое состояние в этой точке. Правда, в отношении поверхностей разрыва *при равновесии* мы также не знаем закона изменения тех величин, которые различны в обеих соприкасающихся фазах, например плотностей компонентов, но этот закон, хотя он и не известен, полностью определяется природой соприкасающихся фаз, так что не возникает никаких неясностей при определении любой из величин,

которыми приходится пользоваться в связи с такими поверхностями разрыва.

Надо отметить, что мы установили некоторые дифференциальные уравнения, в частности (497), в которых только начальное состояние обязательно должно быть равновесным. Можно считать, что такие уравнения устанавливают определенные свойства состояний, граничащих с состояниями равновесия. Но эти свойства справедливы только тогда, когда мы пренебрегаем величинами, пропорциональными квадратам величин, характеризующих степень отклонения системы от равновесия. Поэтому эти уравнения достаточны для определения условий равновесия, но недостаточны для определения условий устойчивости.

Мы можем, однако, в случаях, подобных описанному, применить для решения вопроса об устойчивости следующий метод.

Помимо реальной системы, устойчивость которой исследуется, будет удобным представить себе другую систему, которой мы припишем в ее начальном состоянии те же гомогенные массы и поверхности разрыва, которые имеются в реальной системе. Предположим также, что гомогенные массы и поверхности разрыва этой системы, которую назовем воображаемой, подчиняются тем же фундаментальным уравнениям, что и реальная система. Но воображаемая система обязана отличаться от реальной тем, что изменения ее состояния ограничиваются такими, которые не нарушают условий равновесия для температуры и потенциалов, и что фундаментальные уравнения поверхностей разрыва остаются справедливыми для этих измененных состояний, хотя условие равновесия, выраженное уравнением (500), может и не удовлетворяться.

Перед тем, как продвинуться далее, нужно решить, будем ли мы исследовать вопрос об устойчивости при условии постоянства внешней температуры или при условии отсутствия перехода тепла к внешним телам или от них и вообще под действием каких внешних влияний будет рассматриваться система. Удобно предположить, что внешнее окружение системы фиксировано и ни вещество, ни тепло не могут проходить сквозь него. Другие случаи можно легко свести к этому или рассмотреть совершенно аналогичным способом.

Если реальная система в заданном состоянии неустойчива, то должно существовать некоторое незначительно отличающееся состояние, в котором энергия меньше, но энтропия и количества компонентов те же самые, что и в заданном состоянии, при неизменном внешнем окружении системы. Но нетрудно показать, что заданное состояние системы можно сделать устойчивым, если заставить поверхности разрыва проходить через определенные фиксированные линии, расположенные на поверхностях, соответствующих неизмененному состоянию. Следовательно, если поверхности разрыва вынуждены проходить через соответствующие фиксированные линии на поверхностях разрыва, относящихся к упомянутому измененному состоянию, то для системы, на которую наложено такое ограничение, должно существовать состояние устойчивого равновесия. Это состояние равновесия бесконечно мало отличается от заданного состояния системы, устойчивость которого обсуждается, и имеет ту же энтропию, количества компонентов и внешнюю среду, но меньшую энергию. Состояния воображаемой и реальной систем будут сходными, так как реальная и воображаемая системы не отличаются с точки

зрения таких состояний, которые удовлетворяют всем условиям равновесия для каждой из поверхностей разрыва. Иначе говоря, состояние воображаемой системы бесконечно мало отличается от данного состояния и характеризуется той же энтропией, теми же количествами компонентов, таким же окружением, но меньшей энергией.

Обратно, если воображаемая система имеет такое состояние, как только что описанное, то реальная система будет также иметь такое состояние. Это можно показать, фиксируя определенные линии на поверхностях разрыва воображаемой системы в ее состоянии с наименьшей энергией и придавая энергии при этих условиях минимальное значение. Состояние, определенное таким образом, будет удовлетворять всем условиям равновесия для каждой поверхности разрыва, поэтому реальная система будет иметь соответствующее состояние, в котором энтропия, количества компонентов и внешнее окружение такие же, как и в данном состоянии, но энергия будет меньше.

Мы можем поэтому определить, является ли данная система неустойчивой, применяя к воображаемой системе общий критерий неустойчивости (7).

Если система не является неустойчивой, то ее равновесие либо безразличное, либо устойчивое. Разумеется, обращаясь к воображаемой системе, мы можем определить, какое именно из состояний [равновесия] имеет место, так как решение этого вопроса зависит от таких состояний равновесия, по отношению к которым реальная и воображаемая системы не отличаются друг от друга. Мы можем поэтому определить, является ли равновесие данной системы устойчивым, безразличным или неустойчивым, применяя критерии (3)—(7) к воображаемой системе.

Полученный результат можно выразить следующим образом. Применяя к жидкой системе, которая находится в равновесии и все малые части которой, взятые порознь, являются устойчивыми, критерии устойчивого, безразличного и неустойчивого равновесия, мы можем считать, что на систему наложены ограничения, состоящие в том, что она должна удовлетворять условиям равновесия, относящимся к температуре и потенциалам, и, [кроме того], система удовлетворяет соотношениям, выраженным фундаментальными уравнениями для масс и поверхностей, даже если условие равновесия по отношению к давлению (уравнение (500)) не выполняется.

Из этого принципа вместе с уравнениями (501) и (86) немедленно следует, что в устойчивой системе каждая поверхность натяжения должна быть поверхностью минимальной площади при постоянных значениях объемов, которые эта поверхность разделяет, если считается, что другие поверхности, ограничивающие эти объемы, и периметр поверхности натяжения постоянны; [далее, из этого принципа вытекает], что в системе, [находящейся] в безразличном равновесии, площадь каждой поверхности натяжения будет настолько мала, насколько это достижимо путем любых малых изменений, подчиненных указанным ограничениям, а также, что при отыскании остающихся условий устойчивого или безразличного равновесия, если они удовлетворяются, необходимо рассматривать только такие измененные поверхности натяжения, которые обладают аналогичными свойствами относительно измененных объемов и периметров.

Мы можем проиллюстрировать описанный метод, применив его к задаче, совсем немного отличающийся от той, которая уже обсуждалась с помощью другого метода (с. 245—246). Требуется определить условия устойчивости для находящейся в равновесии системы, состоящей из двух различных гомогенных масс, соприкасающихся по поверхности разрыва, периметр которой является неизменным; неизменно также и внешнее окружение всей системы, которое к тому же непроницаемо для тепла.

Чтобы определить, что же необходимо для устойчивости в дополнение к условию минимальности площади поверхности натяжения, мы должны рассмотреть только такие измененные поверхности натяжения, которые удовлетворяют тому же самому условию. Поэтому можно считать, что поверхность натяжения определяется величиной v', т. е. объемом одной из гомогенных масс. Но состояние системы было бы, очевидно, полностью определено положением поверхности натяжения, температурой и потенциалами, если бы энтропия и количества компонентов были переменными. Поэтому, поскольку энтропия и количества компонентов постоянны, состояние системы должно полностью определяться положением поверхности натяжения. Поэтому все относящиеся к системе величины можно рассматривать как функции v' и записать условие устойчивости в виде

$$\frac{d\varepsilon}{dv'}dv' + \frac{1}{2}\frac{d^2\varepsilon}{dv'^2}dv'^2 + \ldots > 0,$$

где ε обозначает полную энергию системы. Условия равновесия требуют, чтобы

$$d\varepsilon/dv' = 0.$$

Следовательно, общее условие устойчивости состоит в том, что

$$d^2\varepsilon/dv'^2 > 0. \qquad (541)$$

Если мы теперь обозначим через ε', ε'', ε^S энергии обеих масс и поверхности, то согласно (86) и (501), поскольку общая энтропия и общие количества отдельных компонентов постоянны, имеем

$$d\varepsilon = d\varepsilon' + d\varepsilon'' + d\varepsilon^S = -p'dv' - p''dv'' + \sigma\, ds,$$

или, так как $dv'' = -dv'$,

$$\frac{ds}{dv'} = -p' + p'' + \sigma\frac{ds}{dv'}. \qquad (542)$$

Следовательно,

$$\frac{d^2\varepsilon}{dv'^2} = -\frac{dp'}{dv'} + \frac{dp''}{dv'} + \frac{d\sigma}{dv'}\frac{ds}{dv'} + \sigma\frac{d^2s}{dv'^2}, \qquad (543)$$

и условие устойчивости можно записать в виде

$$\sigma\frac{d^2s}{dv'^2} > \frac{dp'}{dv'} - \frac{dp''}{dv'} - \frac{d\sigma}{dv'}\frac{ds}{dv'}. \qquad (544)$$

Если мы теперь упростим задачу, предположив, как в аналогичном случае на с. 246, что можно пренебречь изменениями температуры и всех потен-

циалов, за исключением одного, то условие сведется к

$$\sigma \frac{d^2s}{dv'^2} > \left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \Gamma_1 \frac{ds}{dv'}\right) \frac{\partial \mu_1}{\partial v'}. \tag{545}$$

Полное количество вещества, указанного индексом $_1$, равно

$$\gamma_1' v' + \gamma_1'' v'' + \Gamma_1 s.$$

Считая его постоянным, имеем

$$\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \Gamma_1 \frac{ds}{dv'}\right) dv' + \left(v' \frac{\partial \gamma_1'}{\partial \mu_1} + v'' \frac{\partial \gamma_1''}{\partial \mu_1} + s \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1}\right) d\mu_1 = 0. \tag{546}$$

Условие равновесия приводится, таким образом, к виду

$$\sigma \frac{d^2s}{dv'^2} > - \frac{\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \Gamma_1 \frac{ds}{dv'}\right)^2}{v' \frac{\partial \gamma_1'}{\partial \mu_1} + v'' \frac{\partial \gamma_1''}{\partial \mu_1} + s \frac{\partial \Gamma_1}{\partial \mu_1}}, \tag{547}$$

где ds/dv' и d^2s/dv'^2 должны определяться из формы поверхности натяжения чисто геометрически, а другие производные должны быть определены из фундаментальных уравнений для гомогенных масс и поверхности разрыва. Условие (540) можно легко вывести отсюда как частный случай.

Условие устойчивости по отношению к перемещению поверхностей разрыва допускает очень простое выражение, если допустимо считать температуру и потенциалы постоянными. Это тот случай, когда одна или более гомогенных масс, содержащих одновременно все компоненты, может считаться бесконечно большой, в то время как поверхности разрыва конечны. Действительно, если обозначить через $\sum \Delta\varepsilon$ сумму изменений энергий отдельных гомогенных масс, а через $\sum \Delta\varepsilon^S$ — сумму изменений энергий отдельных поверхностей разрыва, то условие устойчивости можно записать в виде

$$\sum \Delta\varepsilon + \sum \Delta\varepsilon^S > 0, \tag{548}$$

причем полная энтропия и полные количества отдельных компонентов остаются постоянными. Рассматриваемые изменения являются бесконечно малыми, но символ Δ означает, как и везде в этой работе, что выражение (548) надо истолковывать, не пренебрегая бесконечно малыми высших порядков. Так как температура и потенциалы в значительной мере постоянны, то же самое справедливо для давлений и поверхностных натяжений. Интегрируя (86) и (501), мы можем получить для любой гомогенной массы

$$\Delta\varepsilon = t\Delta\eta - p\Delta v + \mu_1 \Delta m_1 + \mu_2 \Delta m_2 + \ldots$$

и для любой поверхности разрыва

$$\Delta\varepsilon^S = t\Delta\eta^S + \sigma\Delta s + \mu_1 \Delta m_1^S + \mu_2 \Delta m_2^S + \ldots$$

Эти уравнения будут справедливы и для конечных разностей, если t, p, σ, μ_1, μ_2,. . . постоянны, а поэтому они справедливы и для бесконечно малых

разностей при тех же ограничениях без пренебрежения бесконечно малыми высших порядков. После подстановки этих величин условие равновесия сведется к виду

$$-\sum(p\Delta v) + \sum(\sigma\Delta s) > 0,$$

или

$$\sum(p\Delta v) - \sum(\sigma\Delta s) < 0. \tag{549}$$

Следовательно, сумма произведений объемов масс на их давления, за вычетом суммы произведений площадей поверхностей разрыва на их натяжения, должна быть максимальной. Поскольку давления и натяжения постоянны, то это условие чисто геометрическое. Это условие представляет интерес, потому что оно всегда является *достаточным* для устойчивости по отношению к перемещению поверхностей разрыва. В самом деле, любую систему можно свести к только что описанному виду путем приведения определенных частей системы в соприкосновение (при помощи тонких трубок, если это необходимо) с большими массами, обладающими нужными температурами и потенциалами. Это можно сделать без введения каких-либо новых подвижных поверхностей разрыва. Условие (549), будучи приложено к измененной системе, остается поэтому таким же, как примененное к первоначальной системе. Но это условие является достаточным для устойчивости измененной системы, и поэтому будет достаточным для ее устойчивости и в том случае, если уменьшить ее свободу, нарушив связь между первоначальной системой и дополнительными частями, а поэтому оно достаточное для устойчивости первоначальной системы.

О возможности образования жидкости другой фазы внутри гомогенной жидкости [[50]]

Изучение поверхностей разрыва проливает много света на вопрос об устойчивости таких гомогенных жидких масс, давление в которых меньше, чем в других, образованных из тех же самых компонентов (или некоторых из них) и обладающих той же температурой и теми же потенциалами своих действительных компонентов [54].

При обсуждении этого вопроса необходимо в первую очередь исследовать, в какой степени наш метод трактовки поверхностей разрыва применим к случаям, когда радиусы кривизны поверхностей имеют исчезающе малую величину. То, что его нельзя применять к таким случаям без ограничения, легко видеть из того обстоятельства, что мы пренебрегли членом $^1/_2\,(C_1 - C_2) \times \times\,\delta(c_1 - c_2)$ в уравнении (494), считая радиусы кривизны большими по сравнению с толщиной неоднородной пленки (см. с. 228). Если, однако, рассматриваются только сферические массы, то этот член всегда будет отсутствовать, так как C_1 и C_2 обязательно равны друг другу.

Кроме того, до сих пор считалось, что поверхности разрыва разделяют некоторые гомогенные массы. Но легко представить себе, что сферическая

[54] См. с. 108, где термин «устойчивый» применялся (как указано на с. 106) в менее строгом смысле, чем в следующем ниже обсуждении.

масса (окруженная большой гомогенной массой, отличающейся по природе) может быть настолько малой, что ни одна ее часть не будет гомогенной и что нельзя считать вещество даже вблизи ее центра находящимся в некоторой фазе *в массе*. Это, однако, не вызовет затруднений, если рассматривать фазу внутренней массы как определенную теми же соотношениями, связывающими ее с внешней массой, что и в других случаях. Помимо фазы внешней массы всегда будет иметься другая фаза с теми же температурой и потенциалами, но природа которой общая с малым шариком, окруженным указанной массой и находящимся с ней в равновесии. Эта фаза полностью определяется рассматриваемой системой и обычно вполне устойчива и способна к существованию в массе, хотя и не обладает тем свойством, что внешняя масса может соприкасаться с ней по плоской поверхности. Именно эту фазу мы должны приписать массе, которая, как было принято, находится в пределах поверхности раздела [55] [[51]].

При таком понимании фазы воображаемой внутренней массы не будет никакой двусмысленности в значении любого из используемых обозначений, применяемых к случаям, в которых поверхность разрыва является сферической, как бы ни был мал радиус этой поверхности. Доказательство общих теорем также не потребует какого-либо существенного изменения. Разделяющая поверхность, которая определяет значения ε^S, η^S, m_1^S, m_2^S, . . ., должна быть расположена, как и в других случаях, таким образом, чтобы слагаемое $^1/_2\,(C_1 + C_2)\,\delta\,(c_1 + c_2)$ в уравнении (494) исчезло, т. е. так, чтобы сделать справедливым уравнение (497). На с. 225—228 было показано, что при подобном расположении этой поверхности она фактически совпадает с физической поверхностью разрыва, если последняя состоит из негомогенной пленки, разделяющей гомогенные массы, радиусы кривизны которой велики по сравнению с ее толщиной. Но в случае сферических масс, слишком малых для того, чтобы эта теорема была применима, рекомендуется исследовать, в какой степени можно быть уверенным, что радиус поверхности раздела имеет действительное и положительное значение, так как наш метод имеет естественную область применения только в этом случае.

Величину радиуса разделяющей поверхности, которая предполагается сферической, в случае произвольного шарика, находящегося в равновесии с окружающей его гомогенной жидкостью, проще всего можно получить, исключая σ из уравнений (500) и (502), которые были выведены из (497) и неявно содержат радиус. Если обозначить этот радиус через r, то уравнение (500) можно записать в виде

$$2\sigma = (p' - p'')\,r, \tag{550}$$

где один и два штриха относятся соответственно к внутренней и внешней массам. Если обозначить через $[\varepsilon]$, $[\eta]$, $[m_1]$, $[m_2]$,. . . избыток полной энергии, энтропии и т. д. внутри и в окрестности сферической массы по сравнению

[55] Например, применяя наши формулы к микроскопическому шарику воды в паре, под плотностью или давлением внутренней массы мы должны понимать не действительную плотность или давление в центре шарика, а плотность жидкой воды (количество которой велико), которая имеет температуру и потенциал пара.

с теми количествами, которые находились бы в том же пространстве, будь оно однородно заполнено веществом, находящимся в фазе внешней массы, то мы необходимо получим для всей разделяющей поверхности

$$\varepsilon^S = [\varepsilon] - v'(\varepsilon'_V - \varepsilon''_V), \qquad \eta^S = [\eta] - v'(\eta'_V - \eta''_V),$$

$$m_1^S = [m_1] - v'(\gamma'_1 - \gamma''_1), \qquad m_2^S = [m_2] - v'(\gamma'_2 - \gamma''_2), \ldots,$$

где ε'_V, ε''_V, η'_V, η''_V, γ'_1, γ''_1, ... обозначают в соответствии с постоянно используемой системой обозначений объемные плотности энергии, энтропии и [массы] различных компонентов в обеих гомогенных массах. Таким образом, из уравнения (502) можно получить

$$\sigma s = [\varepsilon] - v'(\varepsilon'_V - \varepsilon''_V) - t[\eta] + tv'(\eta'_V - \eta''_V) - $$
$$- \mu_1[m_1] + \mu_1 v'(\gamma'_1 - \gamma''_1) - \mu_2[m_2] + \mu_2 v'(\gamma'_2 - \gamma''_2) - \ldots \qquad (551)$$

Но согласно (93)

$$p' = -\varepsilon'_V + t\eta'_V + \mu_1\gamma'_1 + \mu_2\gamma'_2 + \ldots,$$

$$p'' = -\varepsilon''_V + t\eta''_V + \mu_1\gamma''_1 + \mu_2\gamma''_2 + \ldots$$

Напишем также ради краткости

$$W = [\varepsilon] - t[\eta] - \mu_1[m_1] - \mu_2[m_2] - \ldots \qquad (552)$$

(Надо отметить, что значение W полностью определяется природой рассматриваемой физической системы и что представление о разделяющей поверхности никоим образом не входит в определение этой величины.) Тогда будем иметь

$$\sigma s = W + v'(p' - p''), \qquad (553)$$

или, подставляя для s и v' их значения, выраженные через r,

$$4\pi r^2\sigma = W + \frac{4}{3}\pi r^3(p' - p'') \qquad (554)$$

и, исключая σ с помощью (550), получим

$$\frac{2}{3}\pi r^3(p' - p'') = W, \qquad (555)$$

$$r = \left(\frac{3W}{2\pi(p' - p'')}\right)^{1/3}. \qquad (556)$$

Если вместо σ мы исключим r, то получим

$$\frac{16\pi\sigma^3}{3(p' - p'')^2} = W, \qquad (557)$$

$$\sigma = \left(\frac{3W(p' - p'')^2}{16\pi}\right)^{1/3}. \qquad (558)$$

Теперь, если предположить вначале, что разность давлений в гомогенных массах очень мала, так что поверхность разрыва почти плоская, то, по-

скольку без существенной потери в общности σ можно считать положительной величиной (ибо если бы σ не было положительно при $p' = p''$, то поверхность, будучи плоской, не была бы устойчивой относительно изменений ее положения, как это имеет место в действительности, если выполняются надлежащие условия в отношении периметра поверхности), мы видим из (550), что давление во внутренней массе должно быть больше; т. е. можно считать, что σ, $p' - p''$ и r — все положительны. Согласно (555) величина W также будет положительна. Но из уравнения (552), которое служит определением W, очевидно, что значение этой величины в любом возможном случае равновесия будет непременно действительным и может стать бесконечным, только если r становится бесконечным и $p' = p''$. Следовательно, согласно (556) и (558), поскольку $p' - p''$ возрастает от очень малых значений, величины W, r и σ имеют однозначные действительные и положительные значения до тех пор, пока одновременно не обращаются в нуль. До этого предела наш метод, очевидно, применим; за этим пределом, если такой существует, какие-либо попытки истолковать эти уравнения вряд ли будут иметь смысл. Но следует помнить, что обращение в нуль радиуса *разделяющей поверхности*, определенной до некоторой степени произвольно, может и не приводить к непременному исчезновению физической гетерогенности. Очевидно, однако (см. с. 225—228), что шарик должен стать совершенно ничтожным по величине, прежде чем r может обратиться в нуль.

Легко показать, что величина, обозначенная через W, представляет собой работу, которая требовалась бы для образования (посредством обратимого процесса) гетерогенного шарика внутри очень большой массы, находящейся первоначально в однородной фазе, присущей внешней массе. Действительно, эта работа равна приращению энергии системы при условии, что шарик образуется без изменения энтропии и объема всей системы, а также без изменения количеств отдельных компонентов. Величины же $[\eta]$, $[m_1]$, $[m_2]$,. . . обозначают приращения энтропии и количеств различных компонентов в той области пространства, где формируется шарик. Следовательно, эти величины с отрицательным знаком равны приращениям энтропии и количеств компонентов в остальной части системы. Поэтому согласно уравнению (86) выражение

$$- t\,[\eta] - \mu_1\,[m_1] - \mu_2\,[m_2] - \ldots$$

будет обозначать приращение энергии во всей системе, за исключением того места, где формируется шарик. Но $[\varepsilon]$ и обозначает приращение энергии в этой части системы. Поэтому согласно (552) W обозначает полное приращение энергии при оговоренных условиях или работу, которая требуется для образования шарика.

Выводы, которые можно сделать из этих рассуждений в отношении устойчивости гомогенной массы с давлением p'' (которое предполагается меньшим давления p', относящегося к другой фазе с той же температурой и потенциалом), являются совершенно очевидными. В тех пределах, в которых справедлив использованный метод, следует считать, что исследуемая масса устойчива в строгом смысле по отношению к росту рассматриваемого шарика, так как W — работа, необходимая для образования такого шарика с определен-

ными размерами (т. е. такого, который был бы в равновесии с окружающей массой),— будет всегда положительна. Шарики меньших размеров образовываться не могут, так как они не могут ни находиться в равновесии с окружающей массой, будучи слишком малыми, ни дорасти до размеров тех шариков, которым соответствует величина W. Если бы, однако, такая шарообразная масса (с размерами, необходимыми для равновесия) образовалась в результате некоторого внешнего воздействия, то равновесие, как было уже показано (с. 243), было бы неустойчивым и при ничтожном увеличении размеров внутренняя масса стала бы беспредельно расти до наружных границ, определяемых только величиной внешней массы. Поэтому мы можем считать, что величина W представляет собой своего рода меру *устойчивости* фазы, к которой относится p''. В уравнении (557) величина W выражена через σ и $p' - p''$. Если известны три фундаментальных уравнения, выражающих σ, p' и p'' в виде функций температуры и потенциалов, то устойчивость (W) можно рассматривать как известную функцию тех же переменных. Надо отметить, что W имеет бесконечное значение при $p' = p''$. Если разность $p' - p''$ возрастает при изменениях фаз, не выходящих за пределы, в которых происходит такое возрастание, то W вначале будет изменяться почти обратно пропорционально квадрату $p' - p''$. Если $p' - p''$ продолжает увеличиваться, то может случиться, что значение W обратится в нуль, но до тех пор, пока это не произойдет, фаза, несомненно, остается устойчивой по отношению к изменениям рассматриваемого типа. Возможно изменение и другого рода, которое вначале мало по степени [отклонения от исходного состояния], но может занимать большую область в пространстве. Связанная с этим устойчивость, или *устойчивость по отношению к непрерывным изменениям фазы*, уже обсуждалась (см. с. 109), и были определены ее границы. Эти границы целиком зависят от фундаментального уравнения для гомогенной массы, устойчивость которой рассматривается. Но по отношению к обсуждаемым в данном случае изменениям, которые первоначально малы по области распространения, но велики по степени [отклонения от первоначального состояния], неясно, как можно установить границы области устойчивости с такой же точностью. Но можно с уверенностью сказать, что если такая граница имеется, то она должна совпадать с той границей или находиться за ней, на которой σ обращается в нуль. Последняя граница полностью определяется фундаментальным уравнением поверхности разрыва между фазой, вопрос об устойчивости которой обсуждается, и фазой, о возможном образовании которой идет речь. Мы уже видели, что когда σ обращается в нуль, вместе с ней обращаются в нуль радиус разделяющей поверхности и работа W. Если одновременно с этим исчезает нарушение гомогенности данной массы (оно, очевидно, не может исчезнуть раньше), то фаза на этой границе становится неустойчивой. Но если нарушение гомогенности физической массы не обращается в нуль вместе с r, σ и W (а мы не видим достаточных оснований, чтобы этот случай нельзя было считать наиболее общим), то, хотя количество работы, необходимое для вывода фазы из равновесия, является бесконечно малым, этого недостаточно, чтобы сделать фазу неустойчивой. Поэтому оказывается, что W — довольно односторонняя мера устойчивости.

В этой связи надо напомнить, что фундаментальное уравнение для по-

верхности разрыва едва ли можно определить экспериментальным путем, за исключением случая плоских поверхностей (см. с. 232—233), хотя соотношение для сферических поверхностей фактически полностью определено, по крайней мере в том случае, когда фазы могут существовать по отдельности. Тем не менее предыдущее рассуждение приводит к следующим практическим результатам. Было показано, что реальная устойчивость фазы простирается, вообще говоря, далее такой границы (рассмотренной на с. 106—109), которую можно назвать границей практической устойчивости. На этой границе фаза может существовать, соприкасаясь с другой фазой по плоской поверхности. Была выведена формула, выражающая степень устойчивости в таких случаях, которая измеряется количеством работы, необходимой, чтобы вывести из равновесия фазу, размеры которой предполагаются бесконечно большими. Было также показано в полном согласии с установленными принципами, что существуют границы этой устойчивости, и был указан способ, при помощи которого общие уравнения можно было приспособить к этому случаю.

Из уравнения (553), которое можно записать в форме

$$W = \sigma s - (p' - p'')\, v', \tag{559}$$

мы видим, что работа W состоит из двух частей, одна из которых всегда положительна и выражается произведением поверхностного натяжения на площадь поверхности натяжения, а другая всегда отрицательна и численно равна произведению разности давлений на объем внутренней массы. Первую часть можно считать выражающей работу, затраченную на образование поверхности натяжения, а вторую — выражающей работу, полученную при формировании внутренней массы [56]. Кроме того, вторая из этих величин, если пренебречь ее знаком, всегда равна двум третям от первой, как это яв-

[56] Чтобы сделать яснее физический смысл изложенного выше, мы можем представить себе два следующих процесса, происходящих отдельно друг от друга. Предположим, что некоторая большая масса той фазы, которая имеет объем v', существует первоначально внутри другой. Вследствие разности давлений она должна быть, конечно, окружена упругой оболочкой. Мы можем, однако, предположить, что эта оболочка проницаема для всех компонентов, хотя и не обладает тем свойством, чтобы вне ее могла образоваться масса, подобная внутренней. Допустим, что объем оболочки увеличивается на v' без существенного изменения площади ее поверхности и при действии постоянного давления изнутри нее. Если это происходит достаточно медленно, то фаза внутренней массы остается постоянной (см. с. 89). Таким путем образуется гомогенная масса с объемом v' и желаемой фазой, а выигрыш в работе, очевидно, равен $(p' - p'')\, v'$.

Предположим, теперь, что в оболочке открывается и затем закрывается малое отверстие так, что наружу выходит точно объем v' внутренней массы, причем оболочка вдавливается внутрь в другом месте, чтобы уменьшить ее объем на эту же величину. Во время вытеснения капли и до тех пор, пока отверстие не будет полностью закрыто, поверхность капли должна примыкать [только] к краю отверстия и нигде — к внешней поверхности оболочки. Работа, производимая при образовании поверхности капли, очевидно, будет равна σs или $^3/_2\,(p' - p'')\, v'$. Из этой работы количество $(p' - p'')\, v'$ будет затрачено на вдавливание оболочки внутрь, а остаток — на открывание и закрывание отверстия. При этом поверхностное натяжение будет противодействовать как открыванию, так и закрыванию. Если отверстие круглое, то его радиус, когда оно полностью открыто, должен определяться уравнением (550)..

ствует из уравнения (550) и геометрического соотношения $v' = {}^1/_3\, rs$. Поэтому мы можем написать

$$W = \frac{1}{3}\sigma s = \frac{1}{2}(p' - p'')\,v'. \tag{560}$$

О возможности образования на поверхности соприкосновения двух различных гомогенных жидкостей новой и отличающейся от них жидкой фазы [52]

Пусть A, B и C — три различные жидкие фазы вещества, которые удовлетворяют всем условиям, необходимым для равновесия в том случае, когда эти вещества соприкасаются по плоским поверхностям. Компоненты фаз A и B могут быть одними и теми же или различными, но фаза C не должна иметь ни одного компонента, которого не было бы в A или B. Представим себе, что массы фаз A и B разделены очень тонким слоем фазы C. Этот слой не обязательно будет плоским, но сумма его главных кривизн должна равняться нулю. Можно считать, что такая система состоит просто-напросто из масс A и B и определенной поверхности разрыва. Действительно, в наших предыдущих рассуждениях ничто не ограничивало толщину или природу пленки, разделяющей гомогенные массы, за тем исключением, что ее толщина обычно предполагалась малой по сравнению с ее радиусами кривизны. Величина поверхностного натяжения такой пленки будет равна $\sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, если обозначить этими буквами натяжения поверхностей соприкосновения фаз A и C и B и C соответственно. Это не только следует из очевидных механических соображений, но и легко может быть подтверждено уравнениями (502) и (93), первое из которых можно рассматривать как определение величины σ. Эта величина не будет изменяться при уменьшении толщины пленки, пока толщина не достигнет таких значений, при которых внутренняя часть пленки перестанет иметь свойства вещества в массе. Далее, если $\sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ больше, чем σ_{AB}, т. е. больше натяжения обычной поверхности между A и B, то такая пленка будет, по крайней мере практически, неустойчива (см. с. 240). Предположить, что $\sigma_{AB} > \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, невозможно, ибо это сделало бы обычную поверхность между A и B неустойчивой и труднореализуемой. Если $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, то можно принять, вообще говоря, что это соотношение не является случайным и что обычная поверхность соприкосновения A и B представляет собой поверхность того типа, который мы описали.

Предположим теперь, что фазы A и B изменяются таким образом, чтобы все время удовлетворять условиям равновесия по плоской поверхности, но давление фазы C, определяемое температурой и потенциалами фаз A и B, станет меньше, чем давление в A и B. Система, состоящая из фаз A и B, будет совершенно устойчивой по отношению к образованию всякой фазы типа C. (Этот случай не совсем тождествен случаю, рассмотренному на с. 108, так как обсуждаемая здесь система содержит две различные фазы, однако при этом используются совершенно те же принципы.)

Что касается изменения фаз A и B в противоположном направлении, то мы должны рассмотреть отдельно два случая. Будет удобно обозначить дав-

ления этих трех фаз через p_A, p_B, p_C и рассматривать эти величины как функции температуры и потенциалов.

Если $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ для значений температуры и потенциалов, при которых $p_A = p_B = p_C$, то невозможно изменить температуру и потенциалы на поверхности соприкосновения фаз A и B так, чтобы было $p_A = p_B$ и $p_C > p_A$, ибо соотношение температуры и потенциалов, необходимое для равенства трех давлений, будет сохраняться при увеличении массы фазы C. Такие изменения фаз A и B могли быть произведены в отдельных массах, но если их привести в соприкосновение, то произошло бы немедленное образование некоторой массы фазы C с переходом фаз соприкасающихся масс в такие состояния, которые удовлетворяют условиям равновесия с этой фазой.

Но если $\sigma_{AB} < \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, то мы можем изменять температуру и потенциалы так, что $p_A = p_B$ и $p_C > p_A$, и становится невозможным *немедленное* образование слоя фазы C, т. е. в то время, как давление C почти равно давлению A и B. В противном случае при переводе системы в ее исходное состояние могла бы быть произведена механическая работа, равная $\sigma_{AC} + \sigma_{BC} - \sigma_{AB}$ на единицу поверхности, без какой-либо внешней затраты [энергии], кроме тепла, поглощенного при температуре системы. Очевидно, это тепло не может произвести такую работу. Поэтому за той точкой, где давление C становится больше, чем давление A и B, должна иметь место устойчивость системы по отношению к такому изменению. Мы придем к тому же результату, если в качестве критерия устойчивости воспользуемся выражением (520). Так как это выражение имеет конечное положительное значение, если все давления фаз равны друг другу, то обычная поверхность разрыва должна быть устойчивой, чтобы сделать ее неустойчивой, необходимо конечное изменение условий, в которых находится система [57].

В предыдущем абзаце показано, что поверхность соприкосновения фаз A и B при определенных условиях является устойчивой по отношению к образованию тонкого слоя фазы C. Чтобы сделать более полным это доказательство устойчивости поверхности по отношению к образованию фазы C, необходимо показать, что эта фаза не может образоваться на поверхности в форме линзообразных масс. Это тем более необходимо, поскольку эта фаза, если она вообще сможет образовываться, вероятнее всего будет образовываться именно в такой форме, так как первоначально имевшийся слой фазы C был бы, очевидно, неустойчивым при $\sigma_{AB} < \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ и немедленно распадался бы на массы такой линзообразной формы.

Будет удобно рассмотреть сначала линзообразную массу фазы C в равновесии между массами фаз A и B, соприкасающимися по плоской поверхности. Пусть рис. 10 изображает разрез такой системы, проходящий через центры сферических поверхностей, причем масса фазы A лежит слева от $DEH'FG$,

---

[57] Правда, случай такого рода, который сейчас рассматривается, формально исключен из упомянутого обсуждения, которое относится к плоской поверхности и в котором предполагается, что система является полностью устойчивой по отношению к возможному образованию всяких других гомогенных масс. Однако читатель сам легко убедится в том, что критерий (520) совершено справедлив в этом случае по отношению к возможному образованию тонкого слоя фазы C, который, как мы видели, можно трактовать просто как поверхность разрыва другого рода.

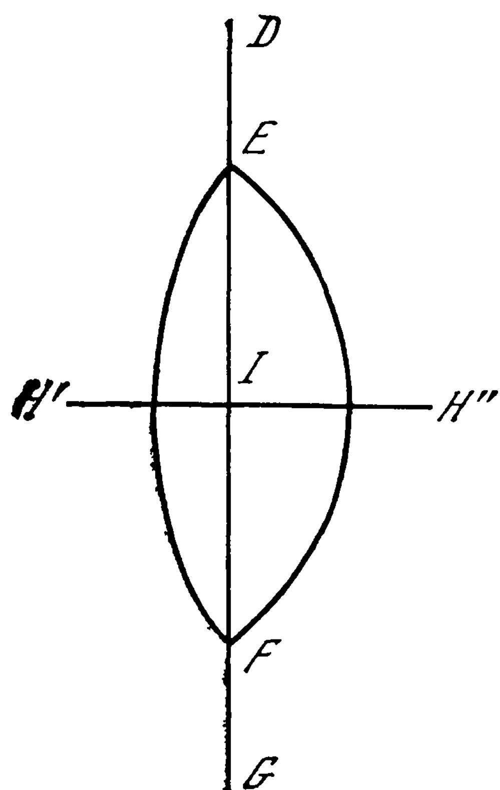


Рис. 10

а масса фазы B — справа от $DEH''FG$. Пусть линия, соединяющая центры, пересекает сферические поверхности в точках H' и H'' и плоскость поверхности соприкосновения A и B — в точке I. Обозначим радиусы [дуг] $EH'F$ и $EH''F$ через r' и r'', а отрезки IH', IH'' — через x', x''. Обозначим также IE, радиус круга, по которому пересекаются сферические поверхности, через R. Соответствующим образом применяя общее условие равновесия, мы можем легко получить уравнение

$$\sigma_{AC}\frac{r'-x'}{r'}+\sigma_{BC}\frac{r''-x''}{r''}=\sigma_{AB}, \quad (561)$$

которое означает, что параллельные EF составляющие натяжения σ_{AC} и σ_{BC} равны в сумме σ_{AB}. Если обозначить через W количество работы, которое необходимо затратить, чтобы линзообразная масса рассматриваемого вида образовалась между бесконечно протяженными массами фаз A и B, то можно написать

$$W=M-N, \quad (562)$$

где M обозначает работу, затраченную на замещение поверхности между A и B поверхностями, расположенными между A и C и B и C, а N обозначает выигрыш в работе при замещении масс фаз A и B на массу фазы C. Поэтому

$$M=\sigma_{AC}s_{AC}+\sigma_{BC}s_{BC}-\sigma_{AB}s_{AB}, \quad (563)$$

где s_{AC}, s_{BC}, s_{AB} обозначают площади трех интересующих нас поверхностей, и

$$N=V'(p_C-p_A)+V''(p_C-p_B), \quad (564)$$

где V' и V'' обозначают замещенные объемы фаз A и B. Далее, согласно (500)

$$p_C-p_A=\frac{2\sigma_{AC}}{r'} \quad \text{и} \quad p_C-p_B=\frac{2\sigma_{BC}}{r''}. \quad (565)$$

Имеем также геометрические соотношения

$$\begin{aligned} V'&=\frac{2}{3}\pi r'^2x'-\frac{1}{3}\pi R^2(r'-x'),\\ V''&=\frac{2}{3}\pi r''^2x''-\frac{1}{3}\pi R^2(r''-x''). \end{aligned} \quad (566)$$

Подставляя (565) и (566) в (564), получаем

$$N=\frac{4}{3}\pi\sigma_{AC}r'x'-\frac{2}{3}\pi R^2\sigma_{AC}\frac{r'-x'}{r'}+\frac{4}{3}\pi\sigma_{BC}r''x''-\frac{2}{3}\pi R^2\sigma_{BC}\frac{r''-x''}{r''}, \quad (567)$$

и согласно (561)

$$N = \frac{4}{3}\pi\sigma_{AC}r'x' + \frac{4}{3}\pi\sigma_{BC}r''x'' - \frac{2}{3}\pi R^2\sigma_{AB}. \tag{568}$$

Так как

$$2\pi r'x' = s_{AC}, \qquad 2\pi r''x'' = s_{BC}, \qquad \pi R^2 = s_{AB},$$

то мы можем написать

$$N = \frac{2}{3}(\sigma_{AC}s_{AC} + \sigma_{BC}s_{BC} - \sigma_{AB}s_{AB}). \tag{569}$$

(Читатель может заметить, что отношение величин M и N такое же, как и соответствующих величин в случае сферических масс, рассмотренном на с. 252—258.) Поэтому мы имеем

$$W = \frac{1}{3}(\sigma_{AC}s_{AC} + \sigma_{BC}s_{BC} - \sigma_{AB}s_{AB}). \tag{570}$$

Эта величина положительна до тех пор, пока

$$\sigma_{AC} + \sigma_{BC} > \sigma_{AB},$$

так как

$$s_{AC} > s_{AB} \quad \text{и} \quad s_{BC} > s_{AB}.$$

Но в пределе, когда

$$\sigma_{AC} + \sigma_{BC} = \sigma_{AB},$$

мы видим из (561), что

$$s_{AC} = s_{AB} \quad \text{и} \quad s_{BC} = s_{AB},$$

а поэтому

$$W = 0.$$

Надо, однако, заметить, что в непосредственной близости к окружности, по которой пересекаются три поверхности разрыва, физическое состояние каждой из этих поверхностей должно зависеть от соседства других. Мы не можем поэтому полагаться на формулу (570), за исключением тех случаев, когда размеры линзообразной массы имеют заметную величину.

Можно сделать вывод, что после того, как мы перейдем границу, за которой p_C становится больше, чем p_A и p_B (которые предполагаются равными), линзообразная масса фазы C не будет образовываться до тех пор, пока значения либо $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, либо $p_C - p_A$ не станут столь большими, что равновесная величина линзообразной массы будет весьма малой. (Уменьшение радиусов с ростом значений $p_C - p_A$ следует из уравнения (565).) Следовательно, никакая масса фазы C не будет образовываться до тех пор, пока не будет удовлетворено одно из этих ограничений. Хотя это рассуждение относится к *плоской* поверхности между A и B, результат должен быть применим всякий раз, когда радиусы кривизны имеют значительную величину, так как влиянием такой кривизны можно пренебречь, если линзообразная масса достаточно мала.

Легко показать, что равновесие линзообразной массы фазы C является неустойчивым, так что величина W представляет своего рода меру устойчивости для плоских поверхностей соприкосновения фаз A и B [58].

В основном те же принципы применимы к более общей задаче, когда давления в фазах A и B не слишком отличаются друг от друга, так что поверхности соприкосновения этих фаз должны быть искривленными, однако радиусы кривизны имеют значительную величину.

Для того чтобы тонкая пленка фазы C могла находиться в равновесии между массами фаз A и B, должны удовлетворяться следующие уравнения:

$$\sigma_{AC}\,(c_1 + c_2) = p_A - p_C,$$

$$\sigma_{BC}\,(c_1 + c_2) = p_C - P_B,$$

где c_1 и c_2 обозначают главные кривизны пленки, причем центры положительной кривизны лежат в массе, имеющей фазу A. Исключая $c_1 + c_2$, получаем

$$\sigma_{BC}\,(p_A - p_C) = \sigma_{AC}\,(p_C - p_B)$$

или

$$p_C = \frac{\sigma_{BC} p_A + \sigma_{AC} p_B}{\sigma_{BC} + \sigma_{AC}}. \tag{571}$$

Очевидно, что если величина p_C больше того значения, которое определяется из уравнения (571), то такая пленка будет расти [и вырастет] в большую массу. Если же p_C имеет меньшую величину, то пленка будет стремиться уменьшиться. Следовательно, если

$$p_C < \frac{\sigma_{BC} p_A + \sigma_{AC} p_B}{\sigma_{BC} + \sigma_{AC}}, \tag{572}$$

то фазы A и B имеют устойчивую поверхность соприкосновения.

С другой стороны, если при любых заданных значениях температуры и потенциалов поверхности разрыва между A и B могут быть больше чем одного рода, то поверхность с большим натяжением неспособна вытеснить другую при

[58] Если мы представим фазы положением точек таким образом, что сосуществующие фазы (в том смысле, в котором этот термин употреблялся на с. 100) изображаются одной и той же точкой, и позволим себе ради краткости говорить о фазах, как бы находящихся в тех точках, которыми они изображаются, то мы можем сказать, что три сосуществующие фазы располагаются там, где встречаются или пересекаются три набора пар сосуществующих фаз. Если все три фазы являются жидкими, или если эффектами затвердевания можно пренебречь, то надо различать два случая. Либо пересекаются все три набора сосуществующих фаз — это имеет место, когда каждое из трех поверхностных натяжений меньше суммы двух других,— либо один из наборов [сосуществующих фаз] оканчивается там, где два других пересекаются,— это имеет место, когда одно поверхностное натяжение равно сумме других. Наборы сосуществующих фаз будут представлены линиями или поверхностями в соответствии с тем, имеют ли фазы один или два независимо изменяющихся компонента. Аналогичные соотношения существуют и тогда, когда число таких компонентов больше, за тем исключением, что в этом случае геометрическое представление невозможно без некоторого ограничения. Таким ограничением может быть, например, допущение о постоянстве температуры, давления или некоторых потенциалов.

рассматриваемых температуре и потенциалах. Следовательно, если p_C имеет величину, определяемую уравнением (571), и соответственно $\sigma_{AC}+\sigma_{BC}$ дает единое значение натяжения для поверхности между A и B, то обычное натяжение поверхности σ_{AB} не может превысить $\sigma_{AC}+\sigma_{BC}$. Если $\sigma_{AB}=\sigma_{AC}+\sigma_{BC}$, когда удовлетворяется уравнение (571), то мы можем предположить, что на поверхности между A и B реально существует тонкая пленка фазы C и что на этой поверхности не может произойти такое изменение фаз, которое привело бы к значению p_C, превышающему правую часть (571), так как оно было бы предотвращено увеличением массы фазы C. Но если $\sigma_{AB}<(\sigma_{AC}+\sigma_{BC})$ и удовлетворяется уравнение (571), то это уравнение не определяет границу устойчивости поверхности между A и B, ибо температура и потенциалы должны получить конечные изменения, прежде чем сможет образоваться пленка фазы C или (как мы увидим в следующем абзаце) линзообразная масса этой фазы.

Работу, которая должна быть затрачена для образования на поверхности между бесконечно большими массами фаз A и B равновесной линзообразной массы фазы C, можно, очевидно, представить формулой

$$W=\sigma_{AC}S_{AC}+\sigma_{BC}S_{BC}-\sigma_{AB}S_{AB}-p_CV_C+p_AV_A+p_BV_B, \tag{573}$$

где S_{AC}, S_{BC} обозначают площади поверхностей, образованных между A и C и B и C; S_{AB} есть уменьшение площади поверхности между A и B; V_C — объем образованной фазы C; V_A и V_B — уменьшения объемов фаз A и B. Предположим теперь, что σ_{AC}, σ_{BC}, σ_{AB}, p_A, p_B остаются постоянными и внешняя граница поверхности между A и B фиксирована, в то время как p_C возрастает, а поверхности натяжения испытывают такие изменения, какие необходимы для восстановления равновесия. Отнюдь не необходимо, чтобы это было физически возможно в действительной системе; мы можем для целей нашего обсуждения предположить, что эти изменения имеют место, хотя бы они и повлекли за собою изменения в фундаментальных уравнениях рассматриваемых масс и поверхностей. Тогда, рассматривая W просто как сокращенное обозначение для правой части предыдущего уравнения, мы имеем

$$dW=\sigma_{AC}\,ds_{AC}+\sigma_{BC}\,dS_{BC}-\sigma_{AB}\,dS_{AB}-p_C\,dV_C+p_A\,dV_A+p_B\,dV_B-V_Cdp_C. \tag{574}$$

Но условия равновесия требуют, чтобы

$$\sigma_{AC}\,dS_{AC}+\sigma_{BC}\,dS_{BC}-\sigma_{AB}\,dS_{AB}-p_CdV_C+p_A\,dV_A+p_B\,dV_B=0. \tag{575}$$

Следовательно,

$$dW=-V_Cdp_C. \tag{576}$$

Очевидно, однако, что V_C будет уменьшаться с ростом p_C. Проинтегрируем последнее уравнение, предполагая, что p_C возрастает от его начального значения до тех пор, пока V_C не обратится в нуль. Это дает

$$W''-W'=\text{отрицательной величине}, \tag{577}$$

где W' и W'' обозначают начальное и конечное значения W. Но $W''=0$. Следовательно, W' положительно. Но это и есть значение W в первоначаль-

ной системе, содержащей линзообразную массу, и представляет собой работу, необходимую для образования массы между фазами A и B. Поэтому невозможно, чтобы такая масса образовалась на поверхности, разделяющей указанные фазы. Однако мы не должны терять из виду то же ограничение, что и в ранее рассматривавшемся менее общем случае, а именно что $p_C - p_A$, $p_C - p_B$ не должны быть настолько велики, чтобы размеры линзообразной массы стали исчезающе малыми. Следует заметить также, что значения этих разностей могут быть настолько малы, что для массы в фазе C не окажется достаточного для поддержания равновесия места на поверхности между массами фаз A и B. В этом случае мы можем рассматривать массу фазы C, которая находится в равновесии на поверхности между A и B благодаря *связи*, наложенной на линию пересечения трех поверхностей разрыва. Это связь препятствует удлинени › линии, хотя и позволяет ей становиться короче. Таким же интегриров ıнием, как произведенное выше, можно доказать, что величина W является положительной.

Замена потенциалов на давления в фундаментальных уравнениях поверхностей

Фундаментальное уравнение поверхности, которое выражает величину натяжения как функцию от температуры и потенциалов, по-видимому, наилучшим образом приспособлено для теоретического обсуждения, в особенности в том случае, когда число компонентов велико или неопределенно. Но экспериментальное определение фундаментальных уравнений или применение полученного теоретически результата к реальным случаям облегчается при использовании вместо потенциалов других величин, которые более доступны непосредственному измерению и для которых численное выражение (если сделаны необходимые измерения) будет определяться менее сложными рассуждениями. Численное значение потенциала зависит не только от используемой системы единиц, но также и от произвольных постоянных, содержащихся в определении энергии и энтропии вещества, к которому относится этот потенциал, или, возможно, от элементарных веществ, из которых образовано данное вещество (см. с. 100). Этот факт и невозможность непосредственного измерения могут породить некоторую неопределенность в представлении о потенциалах и сделать уравнения, которые их содержат, менее пригодными для получения ясных представлений о физических соотношениях.

Фундаментальное уравнение каждой из гомогенных масс, которые разделены произвольной поверхностью разрыва, представляет собой соотношение между давлением в такой массе, температурой и потенциалами. Поэтому мы имеем возможность исключить один или два потенциала из фундаментального уравнения поверхности, введя в него давления в смежных массах. Далее, если одна из этих масс является смесью газов, которая подчиняется закону Дальтона, приведенному на с. 157, то потенциал для каждого простого газа можно выразить в виде функции температуры и парциального давления, связанного с этим газом. Вводя эти парциальные давления, мы можем исключить из фундаментального уравнения поверхности столько потенциалов. сколько простых газов имеется в газовой смеси.

Полученное в результате таких подстановок уравнение можно рассматривать как фундаментальное уравнение для поверхности разрыва, к которой оно относится, ибо если известны фундаментальные уравнения смежных масс, то рассматриваемое уравнение, очевидно, эквивалентно уравнению, связывающему натяжение, температуру и потенциалы, и мы должны считать знание свойств смежных масс совершенно необходимым условием или существенной частью полных сведений о поверхности разрыва. Очевидно, однако, что из этих фундаментальных уравнений, содержащих давления вместо потенциалов, мы не можем получить путем дифференцирования (не используя фундаментальных уравнений для гомогенных масс) в точности те же соотношения, что и при дифференцировании уравнений, связывающих натяжения, температуры и потенциалы. Интересно будет исследовать, по крайней мере в наиболее важных случаях, какие соотношения можно получить посредством дифференцирования из только что описанных фундаментальных уравнений.

Но если имеется только один компонент, то фундаментальные уравнения двух гомогенных масс дают на одно соотношение больше, чем требуется для исключения потенциала. Будет удобно рассматривать натяжение как функцию температуры и разности давлений. Тогда согласно (508) и (98) имеем

$$d\sigma = -\eta_S dt - \Gamma d\mu_1,$$
$$d(p' - p'') = (\eta'_V - \eta''_V)\, dt + (\gamma' - \gamma'')\, d\mu_1.$$

Следовательно, мы получаем уравнение

$$d\sigma = -\left(\eta_S - \frac{\Gamma}{\gamma' - \gamma''}(\eta'_V - \eta''_V)\right) dt - \frac{\Gamma}{\gamma' - \gamma''}\, d(p' - p''), \tag{578}$$

которое определяет производные σ по t и по $p' - p''$. Для поверхностей, которые можно считать почти плоскими, очевидно, что $\Gamma/(\gamma' - \gamma'')$ представляет собой расстояние от поверхности натяжения до разделяющей поверхности, расположенной так, чтобы поверхностная плотность одного компонента обратилась в нуль (это расстояние положительно, если последняя поверхность находится по ту сторону, которая обозначена двойными штрихами). Коэффициент при dt (без отрицательного знака) представляет собой поверхностную плотность энтропии, определенную этой последней поверхностью раздела, т. е. величину, обозначенную на с. 235 через $\eta_{S(1)}$.

Если имеются два компонента, ни один из которых не ограничен поверхностью разрыва, то мы можем рассматривать натяжение как функцию температуры и давлений в обеих гомогенных массах. Величины производных от натяжения по этим переменным можно представить в более простом виде, если выбрать в качестве компонентов такие вещества, чтобы в данном рассматриваемом состоянии каждая масса состояла из одного компонента. Это всегда возможно, если обе массы не тождественны по составу, и такой выбор, очевидно, не будет влиять на величины производных. Тогда имеем

$$d\sigma = -\eta_S dt - \Gamma_{,} d\mu_{,} - \Gamma_{,,} d\mu_{,,},$$
$$dp' = \eta'_V dt + \gamma' d\mu_{,},$$
$$dp'' = \eta''_V dt + \gamma'' d\mu_{,,},$$

где значки $_{,}$ и $_{,,}$ употребляются вместо обычных $_1$ и $_2$, чтобы указать на тождественность компонента, обозначенного через $_{,}$ и $_{,,}$, с веществом в гомогенных массах, помеченных значками $'$ и $''$. Исключая $d\mu_{,}$ и $d\mu_{,,}$, получаем

$$d\sigma = -\left(\eta_S - \frac{\Gamma_{,}}{\gamma'}\eta_V' - \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}\eta_V''\right)dt - \frac{\Gamma_{,}}{\gamma'}dp' - \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}dp''. \tag{579}$$

Мы можем, вообще говоря, пренебречь разностью между p' и p'' и написать

$$d\sigma = -\left(\eta_S - \frac{\Gamma_{,}}{\gamma'}\eta_V' - \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}\eta_V''\right)dt - \left(\frac{\Gamma_{,}}{\gamma'} + \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}\right)dp. \tag{580}$$

Уравнение, видоизмененное таким образом, следует, строго говоря, считать уравнением для плоской поверхности. Очевидно, что $\Gamma_{,}/\gamma'$ и $\Gamma_{,,}/\gamma''$ представляют собой расстояния поверхности натяжения от двух поверхностей, первая из которых обращала бы в нуль $\Gamma_{,}$, а вторая — $\Gamma_{,,}$. Очевидно также, что $\Gamma_{,}/\gamma' + \Gamma_{,,}/\gamma''$ представляют собой расстояние между этими двумя поверхностями, или *уменьшение объема* [в расчете] на единицу поверхности разрыва, и что коэффициент при dt (без отрицательного знака) представляет собой избыток энтропии в системе, состоящей из единицы поверхности разрыва с частями каждой из смежных масс, по сравнению с тем значением [энтропии], которым обладала бы та же система, существуй она как две гомогенные массы тех же фаз, но без какой бы то ни было поверхности разрыва. (Масса, существующая без какой бы то ни было поверхности разрыва, разумеется, должна быть со всех сторон окружена веществом той же фазы [59].)

[59] Если мы положим

$$V = -\frac{\Gamma_{,}}{\gamma'} - \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}, \tag{a}$$

$$H_S = \eta_S - \frac{\Gamma_{,}}{\gamma'}\eta_V' - \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}\eta_V'' \tag{b}$$

и аналогично

$$E_S = \varepsilon_S - \frac{\Gamma_{,}}{\gamma'}\varepsilon_V' - \frac{\Gamma_{,,}}{\gamma''}\varepsilon_V'', \tag{c}$$

то можем легко получить с помощью уравнений (93) и (507)

$$E_S = tH_S + \sigma - pV. \tag{d}$$

Уравнение (580) можно записать теперь в виде

$$d\sigma = -H_S\,dt + V dp. \tag{e}$$

Дифференцируя (d) и сравнивая результат с (e), получаем

$$dE_S = t dH_S + p dV. \tag{f}$$

Величина E_S и H_S могут быть названы поверхностными плотностями энергии и энтропии совершенно с тем же правом, как и те, которые обозначены ε_S и η_S. Действительно, если состав обеих гомогенных масс неизменен, то величины E_S и H_S по своему определению гораздо проще, чем ε_S и η_S, и, вероятно, более естественно отвечали бы термину *поверхностная плотность энергии и энтропии*. В этом случае было бы также естественно считать, что количества гомогенных масс определяются полными количе-

Форма, в которой величины $(\partial\sigma/\partial t)_p$ и $(\partial\sigma/\partial p)_t$ записаны в уравнении (580), приспособлена для того, чтобы получить ясное представление о связи этих величин с конкретным состоянием системы, для которого они должны быть определены, но не [приспособлена] для того, чтобы показать, как они изменяются с изменением состояния системы. Для этой цели будет удобно иметь значения этих производных, выраженных через обычные компоненты. Пусть эти компоненты различаются, как обычно, [индексами] $_1$ и $_2$. Если мы исключим $d\mu_1$ м $d\mu_2$ из уравнений

$$-d\sigma = \eta_S dt + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2,$$

$$dp = \eta'_V dt + \gamma'_1 d\mu_1 + \gamma'_2 d\mu_2,$$

$$dp = \eta''_V dt + \gamma''_1 d\mu_1 + \gamma''_2 d\mu_2,$$

то получим

$$d\sigma = \frac{B}{A} dt + \frac{C}{A} dp, \tag{581}$$

где

$$A = \gamma''_1 \gamma'_2 - \gamma'_1 \gamma''_2, \tag{582}$$

$$B = \begin{vmatrix} \eta_S & \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ \eta'_V & \gamma'_1 & \gamma'_2 \\ \eta''_V & \gamma''_1 & \gamma''_2 \end{vmatrix}, \tag{583}$$

$$C = \Gamma_1 (\gamma''_2 - \gamma'_2) + \Gamma_2 (\gamma'_1 - \gamma''_1). \tag{584}$$

Следует отметить, что A обращается в нуль, если состав обеих гомогенных масс тождествен, в то время как с B и C этого, вообще говоря, не происходит. Значение A будет отрицательным или положительным в зависимости от того, окажется ли относительное содержание компонента, обозначенного индексом $_1$, в массе, обозначенной индексом $'$, больше или меньше, чем в другой массе. Следовательно, значения обеих производных $(\partial\sigma/\partial p)_t$ и $(\partial\sigma/\partial t)_p$ становятся бесконечными, когда исчезает различие в составе масс, и изменяют знак, если большее относительное содержание одного из компонентов переходит от одной массы к другой. Это можно было бы вывести из утверждений, сделанных на с. 103, применительно к сосуществующим фазам, одинаковым по составу, откуда следует, что когда две сосуществующие фазы имеют почти одинаковый состав, малое изменение температуры или давления сосуществующих фаз вызовет сравнительно большие изменения в соста-

---

ствами вещества, а не поверхностью натяжения или какой угодно другой поверхностью раздела. Но такую терминологию и метод нельзя было бы без труда обобщить для самого общего анализа случаев с числом компонентов, большим двух.

При рассмотрении поверхностей разрыва в этой работе мы будем строго придерживаться установленных определений и обозначений. Цель этого примечания — убедить читателя, что в некоторых случаях можно с успехом использовать другой метод, а также продемонстрировать точные соотношения между величинами, которые применяются в этой работе, и другими, которые могли быть с ними спутаны и могут оказаться удобнее, если рассматривать вопрос иначе.

ве фаз. Такие же соотношения следуют из графического метода, представленного на рис. 6 на с. 129.

Что касается газовых смесей, которые подчиняются закону Дальтона, то мы рассмотрим фундаментальное уравнение только для плоских поверхностей и предположим, что в жидкости имеется лишь один такой компонент, которого нет в газовой смеси. Мы уже видели, что, ограничившись применением фундаментального уравнения только к плоским поверхностям, мы смогли освободиться от одного потенциала благодаря выбору такой разделяющей поверхности, для которой поверхностная плотность одного из компонентов обращается в нуль. Пусть это сделано для компонента, который присутствует исключительно в жидкости, если таковой имеется. Если же такого компонента нет, то сделаем это для одного из газообразных компонентов. Остальные потенциалы исключим с помощью фундаментальных уравнений простых газов. Таким образом, можно получить уравнение, связывающее поверхностное натяжение, температуру и парциальные давления простых газов в газовой смеси, или все эти давления, кроме одного. Если теперь исключить $d\mu_2$, $d\mu_3$, . . . из уравнений

$$d\sigma = -\eta_{S(1)}\,dt - \Gamma_{2(1)}d\mu_2 - \Gamma_{3(1)}d\mu_3 - \ldots,$$

$$dp_2 = \eta_{V2}dt + \gamma_2 d\mu_2,$$

$$dp_3 = \eta_{V3}dt + \gamma_3 d\mu_3,$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

где индекс $_1$ относится к компоненту, для которого поверхностная плотность сделана равной нулю, γ_2, γ_3, . . . обозначают плотности газов в газовой смеси, а p_2, p_3, . . . и η_{V2}, ε_{V3}, ...— давления и плотности энтропии этих отдельных газов, то получим

$$d\sigma = -\left(\eta_{S(1)} - \frac{\Gamma_{2(\ )}}{\gamma_2}\eta_{V2} - \frac{\Gamma_{3(1)}}{\gamma_3}\eta_{V3} - \ldots\right)dt - \frac{\Gamma_{2(1)}}{\gamma_2}dp_2 - \frac{\Gamma_{3(1)}}{\gamma_3}dp_3 - \ldots \tag{585}$$

Это уравнение дает величины производных от σ по t, p_2, p_3,. . ., которые можно приравнять производным, полученным дифференцированием уравнения, связывающего эти переменные.

Тепловые и механические соотношения, выполняющиеся при растяжении поверхностей разрыва

Фундаментальное уравнение поверхности разрыва с одним или двумя составляющими веществами, помимо его статических применений, можно использовать для определения количества тепла, поглощенного при расширении поверхности при определенных условиях.

Рассмотрим сначала случай, когда имеется только один компонент. Мы можем считать поверхность плоской и поместить разделяющую поверхность так, чтобы поверхностная плотность этого единственного компонента обратилась в нуль (см. с. 235). Если предположим, что площадь поверхности увеличивается на единицу без изменения температуры или количеств жидкости

и пара, то энтропия всей системы увеличится на $\eta_{S(1)}$. Поэтому если обозначить через Q количество тепла, которое нужно подвести, чтобы удовлетворить этим условиям, то получим

$$Q = t\eta_{S(1)}, \tag{586}$$

и согласно (514)

$$Q = -t\frac{\partial\sigma}{\partial t} = -\frac{\partial\sigma}{\partial \ln t}. \tag{587}$$

Надо отметить, что условие постоянства количеств жидкости и пара, определенных посредством принятой разделяющей поверхности, эквивалентно условию, что общий объем будет оставаться постоянным.

С другой стороны, если поверхность расширяется без подвода тепла, в то время как давление в жидкости и паре остается постоянным, то температура будет, очевидно, поддерживаться постоянной за счет конденсации пара. Если обозначить через M массу пара, сконденсированного на единицу образовавшейся поверхности, а через η'_M и η''_M — энтропии жидкости и пара на единицу массы, то условие отсутствия подвода тепла требует, чтобы

$$M(\eta''_M - \eta'_M) = \eta_{S(1)}. \tag{588}$$

Увеличение объема жидкости будет равно

$$\frac{\eta_{S(1)}}{\gamma'(\eta''_M - \eta'_M)}, \tag{589}$$

а уменьшение объема пара —

$$\frac{\eta_{S(1)}}{\gamma''(\eta''_M - \eta'_M)}. \tag{590}$$

Следовательно, для работы, производимой внешними телами (на единицу образовавшейся поверхности) и необходимой для поддержания давления, мы получим

$$W = \frac{p\eta_{S(1)}}{\eta''_M - \eta'_M}\left(\frac{1}{\gamma''} - \frac{1}{\gamma'}\right) \tag{591}$$

и согласно (514) и (131)

$$W = -p\frac{\partial\sigma}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial p} = -p\frac{\partial\sigma}{\partial p} = -\frac{\partial\sigma}{\partial \ln p}. \tag{592}$$

Работа, затраченная непосредственно на расширение пленки, будет, разумеется, равна σ.

Рассмотрим теперь случай, когда имеется два компонента, ни один из которых не сосредоточен только на поверхности. Так как никаким выбором разделяющей поверхности невозможно сделать равными нулю поверхностные плотности обоих этих веществ, то будет лучше рассматривать в качестве разделяющей поверхности поверхность натяжения. Мы можем, однако, упростить формулу, выбрав в качестве компонентов такие вещества, чтобы каждая гомогенная масса состояла из одного компонента. Соответствующие этим компонентам величины будут различаться так же, как на с. 265—266. Если

поверхность расширяется настолько, что ее площадь увеличивается на единицу, в то время как тепло подводится к поверхности таким образом, чтобы температура поддерживалась постоянной, и если давления гомогенных масс также поддерживаются постоянными, то фаза этих масс непременно будет оставаться без изменений, но количество одной из них уменьшится на $\Gamma_{\prime}$, а другой — на $\Gamma_{\prime\prime}$. Их энтропии поэтому уменьшаются на $\frac{\Gamma_{\prime}}{\gamma'}\eta_V'$ и $\frac{\Gamma_{\prime\prime}}{\gamma''}\eta_V''$ соответственно. Следовательно, поскольку поверхность получает приращение энтропии η_S, то общее значение энтропии увеличится на величину

$$\eta_S - \frac{\Gamma_{\prime}}{\gamma'}\eta_V' - \frac{\Gamma_{\prime\prime}}{\gamma''}\eta_V'',$$

которая согласно уравнению (580) равна

$$-(\partial\sigma/\partial t)_p.$$

Следовательно, для количества теплоты Q, сообщенной поверхности, получим

$$Q = -t\left(\frac{\partial\sigma}{\partial t}\right)_p = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln t}\right)_p. \tag{593}$$

Необходимо отметить разницу между этой формулой и (587). В (593) количество теплоты Q определяется тем условием, что температура и давление должны оставаться постоянными. В (587) эти условия эквивалентны, и их недостаточно, чтобы [однозначно] определить количество тепла; дополнительное условие, которым определяется величина Q, проще всего выразить утверждением, что общий объем должен оставаться постоянным. Кроме того, производная в (593) определена при постоянном p; в производной же (587) p не может считаться постоянным, и не требуется никакого дополнительного условия, чтобы придать этому выражению определенное значение. Все же, несмотря на разницу этих двух случаев, вполне возможно привести одно доказательство, применимое к ним обоим. Его можно дать, рассматривая цикл процессов с помощью метода, который использовал сэр Вильям Томсон, впервые указавший на эти соотношения [60].

Уменьшение объема (на единицу образовавшейся поверхности) будет равно

$$V = \frac{\Gamma_{\prime}}{\gamma'} + \frac{\Gamma_{\prime\prime}}{\gamma''} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_t, \tag{594}$$

а работа, производимая внешними телами и поддерживающая давление постоянным, будет равна (на единицу образовавшейся поверхности)

$$W = -p\left(\frac{\partial\sigma}{\partial p}\right)_t = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln p}\right)_t. \tag{595}$$

Сравните это выражение с уравнением (592).

Значения Q и W можно также выразить через величины, относящиеся к обычным компонентам. Подставляя в (593) и (595) значения производных,

[60] См. *Thomson W.*— Proc. Roy. Soc., 1858, June, 9, p. 255 или Phil. Mag., ser. 4, **17**, p. 61.

которые даны в (581), получаем

$$Q = -t\frac{B}{A}, \qquad W = -p\frac{C}{A}, \tag{596}$$

где A, B и C представляют собой выражения, выписанные в (582)—(584). Надо отметить, что величины Q и W являются, вообще говоря, бесконечными для поверхности разрыва между сосуществующими фазами, бесконечно мало отличающимися по составу, и меняют знак при изменении знака A. Если фазы абсолютно тождественны по составу, то в общем случае никаким подводом тепла невозможно скомпенсировать воздействие расширения поверхности разрыва. Действительно, вещество на поверхности не будет, вообще говоря, иметь тот же состав, что и гомогенные массы, и вещество, требуемое для увеличения поверхности, невозможно получить от этих масс, не меняя их фаз. Бесконечные значения Q и W объясняются тем, что, когда фазы почти одинаковы по составу, расширение поверхности разрыва сопровождается испарением или конденсацией очень большой массы в соответствии с тем, жидкость или пар богаче таким компонентом, который необходим для образования поверхности разрыва.

Если, вместо того чтобы рассматривать количество тепла, необходимое для удержания фазы от изменения во время расширения поверхности разрыва, мы рассмотрим изменение температуры, вызванное расширением поверхности при условии, что давление остается постоянным, то окажется, что это изменение температуры меняет знак вместе с изменением знака разности $\gamma_1''\gamma_2' - \gamma_1'\gamma_2''$ и обращается в нуль вместе с этой величиной, т. е. обращается в нуль, когда состав фаз становится одинаковым. Это можно получить из утверждений, приведенных на с. 103, или из рассмотрения рис. 6 на с. 129. Если состав гомогенных масс первоначально совершенно одинаков, то влияние конечного расширения или сжатия поверхности разрыва на температуру будет одним и тем же,— любой из этих процессов будет понижать или повышать температуру в соответствии с тем, является ли температура максимальной или минимальной при постоянном давлении.

Это влияние расширения поверхности разрыва, которое легче всего подтвердить экспериментально, сказывается на натяжении еще до того, как в соприкасающихся массах снова устанавливается равновесие. Новообразовавшаяся поверхность между сосуществующими фазами может в связи с этим считаться предельным случаем недавно растянутой поверхности. Если после растяжения поверхности, первоначально находившейся в равновесии между сосуществующими фазами, прошло достаточно времени, то поверхностное натяжение, очевидно, будет иметь практически свое первоначальное значение, если только на поверхности не имеется веществ, которых либо совсем нет в смежных массах, либо они находятся в количествах, сравнимых с теми, в которых они существуют на поверхности. Но только что образованная или растянутая поверхность может иметь совершенно другое натяжение.

Этого бы, однако, не происходило, если бы имелся только один компонент, так как все процессы, необходимые для равновесия, происходят в пленке неощутимой толщины и для их завершения не требуется заметного времени.

Когда имеются два компонента, ни один из которых не сосредоточен на поверхности разрыва, то восстановление равновесия после растяжения по-

верхности не требует каких-либо процессов, достигающих внутренних областей масс, за исключением передачи тепла между поверхностью разрыва и внутренними областями этих масс. Из уравнения (593) следует, что если натяжение поверхности уменьшается с ростом температуры, то для поддержания однородной температуры при растяжении поверхности к ней должно подводиться тепло, т. е. результат растяжения поверхности состоит в ее охлаждении; но если натяжение поверхности увеличивается с ростом температуры, то растяжение поверхности будет повышать ее температуру. Надо отметить, что в любом из этих случаев непосредственным результатом растяжения поверхности является увеличение ее натяжения. Сжатие поверхности будет, разумеется, давать противоположный эффект. Но промежуток времени, необходимый для восстановления достаточного теплового равновесия после расширения или сжатия поверхности, должен в большинстве случаев быть очень коротким.

Желательно отметить два предельных случая, связанных с образованием или растяжением поверхности между двумя сосуществующими фазами, состоящими более чем из двух компонентов. Если поверхностные плотности каждого компонента чрезвычайно малы по сравнению с их плотностью в любой из гомогенных масс, то вещество (так же, как и тепло), необходимое для образования или растяжения нормальной поверхности, может быть взято из непосредственного окружения этой поверхности без существенного изменения свойств масс, из которых берется это вещество. Но если какая-либо одна из указанных поверхностных плотностей имеет значительную величину, в то время как плотность такого же компонента в каждой из гомогенных масс очень мала как абсолютно, так и по сравнению с плотностями других компонентов, то вещество, необходимое для образования или растяжения нормальной поверхности, должно прийти со значительного расстояния. В особенности если считать, что малая разница плотностей такого компонента в одной из гомогенных масс будет, по-видимому, вызывать значительное различие величин соответствующего потенциала (см. уравнение (217)) и что малое различие в величине потенциала приводит к значительному различию натяжений (см. уравнение (508)), то в этом случае, очевидно, окажется, что после образования новой поверхности или растяжения старой потребуется значительное время для восстановления нормальной величины поверхностного натяжения. В промежуточных случаях восстановление нормального натяжения будет происходить с различной быстротой.

Но каково бы ни было число компонентов, если оно больше одного, и как бы быстро или медленно ни происходило восстановление равновесия, растяжение поверхности будет, вообще говоря, приводить к увеличению, а сжатие — к уменьшению натяжения. Противоположный эффект, очевидно, противоречил бы устойчивости. Поэтому новая поверхность между сосуществующими фазами имеет, вообще говоря, большее натяжение, чем старая [61].

[61] Если, однако, в соприкосновение приводятся гомогенные массы, которые не имеют сосуществующих фаз, то поверхностное натяжение может с течением времени возрастать. Поверхностное натяжение капли спирта с водой, находящейся в большом объеме, будет возрастать по мере того, как потенциал спирта выравнивается по всему объему и уменьшается вблизи поверхности разрыва.

Используя новые поверхности в опытах по капиллярности, иногда удается избежать влияния малых количеств посторонних веществ, которые могут присутствовать помимо нашего желания или без нашего ведома в жидкостях, соприкасающихся на исследуемой поверхности.

Если равновесие устанавливается быстро, то отклонение натяжения от его нормальной величины при растяжении или сжатии поверхности будет проявляться особенно заметно. Это явление напоминает вязкость, за тем исключением, что изменения натяжения, возникающие из-за изменения плотностей на самой поверхности и около нее, будут одинаковыми по всем направлениям, тогда как изменение натяжения, обусловленное любым свойством поверхности, на самом деле аналогичным вязкости, было бы наибольшим в направлении наиболее быстрого растяжения.

Можно отметить здесь различное действие малых примесей таких веществ в гомогенных массах, которые повышают натяжение, и таких, которые его понижают. Если объемные плотности некоторого компонента очень малы, то его поверхностная плотность может иметь значительную положительную величину и лишь очень малую отрицательную [62]. Действительно, эта величина, будучи отрицательной, не может превысить по своему абсолютному значению произведение наибольшей объемной плотности на толщину неоднородной пленки. Каждая из этих величин чрезвычайно мала. А когда поверхностная плотность положительна, она имеет тот же порядок величины, что и толщина неоднородной пленки, но она не обязательно мала по сравнению с другими поверхностными плотностями, потому что объемные плотности того же вещества в соседних массах малы. Потенциал вещества, которое составляет очень малую часть гомогенной массы, разумеется, растет, и, по-видимому, очень быстро, с ростом содержания этого вещества (см. (171) и (217)). Давление, температура и другие потенциалы практически не будут меняться (см. (98)). Но влияние возрастания этого потенциала на натяжение является пропорциональным поверхностной плотности и будет уменьшать натяжение, если поверхностная плотность положительна (см. (508)). Поэтому вполне возможно, что очень малая примесь некоторого вещества в гомогенных массах сильно понижает поверхностное натяжение. Однако невозможно, чтобы такие примеси сильно повысили бы его [63].

---

[62] Здесь предполагается, что в качестве компонентов выбраны вещества, не способные к распаду на другие компоненты, которые являются независимыми переменными в гомогенных массах. В смеси спирта и воды, например, компонентами должны быть чистый спирт и чистая вода.

[63] Из опытов Е. Дюкло (*Duclaux E.*— Ann. Chim. et Phys., sér. 4, 1870, **21**, p. 383) следует, что один процент этилового спирта в воде уменьшает поверхностное натяжение до 0,933, если принять величину для чистой воды за единицу. Опыты не доведены до [исследования] чистого спирта, но разница в натяжениях для смесей спирта и воды, содержащих 10 и 20% воды, сравнительно мала. При этом натяжения составляют соответственно 0,322 и 0,336.

Согласно тому же автору (с. 427 цитированного тома), 1/3200 кастильского мыла понижает поверхностное натяжение воды на одну четверть, 1/800 часть мыла — наполовину. Эти измерения, так же как и относящиеся к спирту с водой, выполнены методом капель, причем вес капель различных жидкостей (из одной и той же пипетки) считался пропорциональным их поверхностным натяжениям.

Непроницаемые пленки [53]

Рассматривая поверхности разрыва, мы предполагали до сих пор, что они не препятствуют переходу любого из компонентов из любой гомогенной массы в другую. Необходимо, однако, рассмотреть случай, когда на поверхности разрыва имеется пленка вещества, непроницаемая для некоторых или даже для всех компонентов смежных масс. Это, например, может быть в том случае, когда по поверхности воды растекается пленка масла, даже если пленка слишком тонка для того, чтобы проявлять свойства масла в массе. Если в таких случаях имеется сообщение между смежными массами через другие части системы, к которой принадлежат эти массы, причем это сообщение таково, что рассматриваемые компоненты могут свободно переходить из одной массы в другую, то невозможность прямого перехода через пленку может считаться несущественным обстоятельством до тех пор, пока рассматриваются только состояния равновесия; в этом случае в наших формулах не требуется ничего менять. Если же такого непрямого сообщения нет, то потенциал любого компонента, для которого пленка является непроницаемой, может иметь совершенно разные значения на обеих сторонах пленки, и этот случай, очевидно, требует некоторого изменения нашего обычного метода.

Следующее простое рассуждение подскажет нам надлежащий подход к подобным случаям. Если некоторый компонент, находящийся по обе стороны пленки, не может перейти с одной стороны на другую, то можно пренебречь тем, что некоторое количество компонента, находящееся по одну сторону, является тем же самым веществом, что и та его часть, которая находится по другую сторону. Должны выполняться все общие соотношения, которые выполнялись бы, если бы это действительно были различные вещества. Поэтому мы можем написать μ_1 для потенциала компонента по одну сторону пленки и μ_2 для потенциала того же вещества (которое рассматривается, как если бы это было иное вещество) по другую сторону, а также m_1^S для избыточного количества вещества по одну сторону пленки по сравнению с количеством, которое было бы по эту же сторону разделяющей поверхности (определяемой поверхностью натяжения либо каким-нибудь другим способом), если бы плотность вещества вблизи разделяющей поверхности была той же самой, что и при удалении от нее, и m_2^S — для подобной величины, относящейся к другой стороне пленки и разделяющей поверхности. По тому же принципу мы можем использовать Γ_1 и Γ_2, чтобы обозначить [удельные] значения m_1^S и m_2^S на единицу поверхности, и символы m_1', m_2'', γ_1', γ_2'', чтобы обозначить количества вещества и его плотности в обеих гомогенных массах.

А. Дюпре различными методами определил поверхностные натяжения растворов мыла. Статический метод для одной части обычного мыла на 5000 частей воды дал поверхностное натяжение, равное приблизительно половине величины натяжения для чистой воды, но если натяжение измерялось по струе вблизи отверстия, то это значение (для того же раствора) было практически таким же, как для чистой воды. Эту разницу в величинах поверхностного натяжения одного и того же раствора, так же как и большое влияние на поверхностное натяжение, производимое очень малыми количествами мыла или других ничтожных загрязнений, он объясняет стремлением мыла и других веществ образовывать пленку на поверхности жидкости (см. *Dupré A.*— Ann. Chim. et Phys., sér. 4, 1866, 7, p. 409; 1866, 9, p. 379).

В таких обозначениях, которые можно обобщить на случаи, когда пленка непроницаема для любого числа компонентов, уравнения, относящиеся к поверхности и к смежным массам, будут, очевидно, иметь ту же форму, как если бы все вещества, обозначенные различными индексами, были и в самом деле различными. Поверхностное натяжение будет функцией μ_1 и μ_2, а также температуры и потенциалов других компонентов, а $-\Gamma_1$, $-\Gamma_2$ будут равны производным от него по μ_1 и μ_2. Одним словом, все приведенные ранее общие соотношения можно приложить к этому случаю, если все время не забывать рассматривать [один и тот же] компонент как различные вещества соответственно тому, что он находится по одну или по другую сторону непроницаемой пленки.

Если для компонента, обозначенного индексами $_1$ и $_2$, существует свободный переход через другие части системы (или через какие-либо бреши в пленке), то в случае равновесия мы будем иметь $\mu_1 = \mu_2$. Если мы хотим найти фундаментальное уравнение для поверхности при выполнении этого условия, не зависящее от других возможных состояний поверхности, то можно использовать в фундаментальном уравнении более общего вида единое обозначение для μ_1 и μ_2. Возможны случаи, когда непроницаемость не является абсолютной, но перенос какого-либо компонента чрезвычайно замедлен. В этих случаях необходимо различать по крайней мере два фундаментальных уравнения: одно, относящееся к состоянию приблизительного равновесия, которое может установиться быстро, и другое, относящееся к окончательному состоянию полного равновесия. Последнее можно вывести из первого с помощью указанных подстановок.

Условия внутреннего равновесия для системы гетерогенных жидких масс с учетом влияния поверхностей разрыва и силы тяготения [54]

Найдем теперь полную величину вариации энергии системы гетерогенных жидких масс, в которую будет включено влияние силы тяжести и поверхностей разрыва, и выведем из него условия внутреннего равновесия для такой системы. В согласии с развитым методом внутренняя энергия (т. е. часть энергии, которая не зависит от тяготения), энтропия и количества отдельных компонентов должны быть разделены на две части, одну из которых мы считаем принадлежащей поверхностям, разделяющим практически гомогенные массы, а другую принадлежащей этим массам. Элементы внутренней энергии, энтропии и т. д., соответствующие элементу поверхности Ds, обозначим через $D\varepsilon^S$, $D\eta^S$, Dm_1^S, Dm_2^S, . . ., а соответствующие элементу объема Dv — через $D\varepsilon^V$, $D\eta^V$, Dm_1^V, Dm_2^V, . . . Воспользуемся также символами Dm^S или ΓDs и Dm^V или γDv для обозначения полных количеств вещества, относящихся к элементам Ds и Dv соответственно. Таким образом,

$$Dm^S = \Gamma Ds = Dm_1^S + Dm_2^S + \ldots, \tag{597}$$

$$Dm^V = \gamma Dv = Dm_1^V + Dm_2^V + \ldots \tag{598}$$

Часть энергии, обусловленную силой тяготения, также следует разделить на две части, одна из которых связана с элементами Dm^S, а другая — с элементами Dm^V. Полная величина вариации энергии системы дается выражением

$$\delta\int D\varepsilon^V + \delta\int D\varepsilon^S + \delta\int gzDm^V + \delta\int gzDm^S, \tag{599}$$

где g обозначает [ускорение] силы тяжести, а z — высоту элемента над некоторой фиксированной горизонтальной плоскостью.

Будет удобно ограничиться сначала рассмотрением обратимых изменений. Это исключает образование новых масс или поверхностей. Поэтому можно считать, что любое бесконечно малое изменение состояния системы состоит из бесконечно малых изменений величин, связанных с ее отдельными элементами, и перенести знак вариации в предыдущей формуле под знак интеграла. Если затем подставить вместо $\delta D\varepsilon^V$, $\delta D\varepsilon^S$, δDm^V, δDm^S их выражения из уравнений (13), (497), (597), (598), то получим условие равновесия по отношению к обратимым изменениям внутреннего состояния системы

$$\begin{aligned}&\int t\delta D\eta^V - \int p\delta Dv + \int \mu_1\delta Dm_1^V + \int \mu_2\delta Dm_2^V + \ldots\\ &\quad \ldots + \int t\delta D\eta^S + \int \sigma\delta Ds + \int \mu_1\delta Dm_1^S + \int \mu_2\delta Dm_2^S + \ldots\\ &\quad\quad \ldots + \int g\delta zDm^V + \int gz\delta Dm_1^V + \int gz\delta Dm_2^V + \ldots\\ &\quad\quad\quad \ldots + \int g\delta zDm^S + \int gz\delta Dm_1^S + \int gz\delta Dm_2^S + \ldots = 0.\end{aligned} \tag{600}$$

Так как уравнение (497) относится к поверхностям разрыва, которые первоначально находятся в равновесии, то может показаться, что это условие, хотя и всегда необходимое для равновесия, не всегда будет достаточным. Однако из формулировки этого условия очевидно, что оно содержит частные условия равновесия, соответствующие любой возможной деформации системы или обратимому изменению распределения энтропии и отдельных компонентов. Таким образом, оно содержит все соотношения между различными частями системы, необходимые для равновесия, до тех пор пока рассматриваются обратимые изменения. (Необходимые соотношения между различными количествами, относящиеся к каждому элементу масс и поверхностей, выражаются фундаментальным уравнением интересующей нас массы или поверхности или могут быть непосредственно из него выведены. См. с. 90—93 и 229—232.)

Вариации в (600) подчинены условиям, которые следуют из природы системы и из предположения, что все изменения в системе не влияют на внешние тела. Это предположение является необходимым, если мы не рассматриваем изменений в состоянии внешних тел, и, очевидно, приемлемо при отыскании условий равновесия, относящихся к внутренним частям системы [64]. Но

[64] Иногда мы давали физическое выражение предположению такого рода в тех задачах, когда специфическим состоянием вещества вблизи поверхностей разрыва следовало пренебречь, и для этого полагали, что система окружена жесткой непроницаемой оболочкой. Однако более точное рассмотрение проблемы равновесия, которое мы собираем-

прежде чем рассматривать эти уравнения связей более подробно, можно подразделить условие равновесия (600) на три:

$$\int t\delta D\eta^V + \int t\delta D\eta^S = 0, \tag{601}$$

$$-\int p\delta Dv + \int \sigma\delta Ds + \int g\delta z Dm^V + \int g\delta z Dm^S = 0, \tag{602}$$

$$\begin{aligned}\int \mu_1\delta Dm_1^V + \int \mu_1\delta Dm_1^S + \int gz\delta Dm_1^V + \int gz\delta Dm_1^S + \\ + \int \mu_2\delta Dm_2^V + \int \mu_2\delta Dm_2^S + \int gz\delta Dm_2^V + \int gz\delta Dm_2^S + \ldots = 0.\end{aligned} \tag{603}$$

Действительно, вариации, входящие в любое одно из трех условий, очевидно, не зависят от тех, которые входят в два других. Поэтому уравнения связей будут относиться к каждому из этих трех условий отдельно.

Вариации в уравнении (601) подчинены условию, что энтропия всей системы должна оставаться постоянной. Этот факт можно выразить уравнением

$$\int \delta D\eta^V + \int \delta D\eta^S = 0. \tag{604}$$

Чтобы удовлетворить условию (601), ограниченному таким образом, необходимо и достаточно, чтобы во всей системе было

$$t = \text{const}, \tag{605}$$

что есть условие теплового равновесия.

Условия механического равновесия, относящиеся к возможной деформации системы, содержатся в уравнении (602), которое может быть также записано в виде

$$-\int p\delta Dv + \int \sigma\delta Ds + \int g\gamma\delta z Dv + \int g\Gamma\delta z Ds = 0. \tag{606}$$

Надо отметить, что это условие имеет такой же вид, как если бы различные жидкости были отделены друг от друга тяжелыми упругими мембранами, не обладающими жесткостью, которые имеют в каждой точке одинаковое натяжение для всех направлений в плоскости их поверхности. Вариации в этой формуле, помимо необходимых геометрических соотношений, подчинены тем условиям, что внешняя поверхность системы и линии, по которым она соприкасается с поверхностями разрыва, фиксированы. С помощью обычных методов эту формулу можно свести к частным условиям механического равновесия. Возможно, следующий метод приведет нас к желаемому результату столь же быстро, как и другие.

Следует заметить, что величины, к которым относится знак δ в (606), связаны исключительно с положением и размерами элементов объема и поверх-

---

ся сейчас привести, потребовало бы учесть влияние оболочки на примыкающее к ней вещество. Поскольку это подразумевает рассмотрение поверхностей разрыва между твердыми и жидкими телами, а мы хотим ограничиться сейчас рассмотрением равновесия жидких масс, то мы откажемся от представления о непроницаемой оболочке и будем считать, что система просто окружена воображаемой поверхностью, которая не является поверхностью разрыва. Изменения в системе должны быть такими, чтобы не деформировать эту поверхность и не влиять на вещество, находящееся вне оболочки.

ности, на которые разделена система, и что вариации δp и $\delta\sigma$ не входят в формулу ни явно, ни косвенно. Уравнения связей, относящиеся к этой формуле, также связаны исключительно с вариациями геометрических элементов и не содержат ни δp, ни $\delta\sigma$. Следовательно, для того чтобы определить, равна ли нулю левая часть формулы для каждой возможной вариации системы геометрических элементов, мы можем приписать δp и $\delta\sigma$ любые значения, которые могут упростить решение задачи, не заботясь о том, возможны ли физически такие значения.

Итак, если система находится в своем первоначальном состоянии, то давление p в каждой из частей, на которые система разделена поверхностями натяжения, является функцией координат, определяющих положение элемента Dv, к которому относится это давление. В измененном состоянии системы элемент Dv будет иметь, вообще говоря, другое положение. Пусть вариация δp определяется только изменением положения элемента Dv. Это можно выразить уравнением

$$\delta p = \frac{\partial p}{\partial x}\delta x + \frac{\partial p}{\partial y}\delta y + \frac{\partial p}{\partial z}\delta z, \tag{607}$$

в котором $\partial p/\partial x$, $\partial p/\partial y$, $\partial p/\partial z$ определены через упомянутую функцию, а δx, δy, δz определяются изменением положения элемента Dv.

Кроме того, в первоначальном состоянии системы натяжение σ на каждой из различных поверхностей разрыва является функцией двух координат, ω_1 и ω_2, которые характеризуют положение элемента Ds. В измененном состоянии системы этот элемент будет иметь, вообще говоря, новое положение. Изменение положения можно разложить на составляющую, лежащую в [плоскости] поверхности, и составляющую, нормальную к ней. Допустим, что вариация $\delta\sigma$ определяется только первой из этих составляющих перемещения Ds. Это можно выразить уравнением

$$\delta\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial\omega_1}\delta\omega_1 + \frac{\partial\sigma}{\partial\omega_2}\delta\omega_2, \tag{608}$$

в котором $\partial\sigma/\partial\omega_1$, $\partial\sigma/\partial\omega_2$ определяются упомянутой функцией, а $\delta\omega_1$, $\delta\omega_2$ — составляющей перемещения Ds, лежащей в плоскости поверхности.

Имея это в виду и поступая аналогично с δp и $\delta\sigma$, встречающимися неявно в каком-либо выражении, перейдем к преобразованию условия (606).

По отношению к любому из объемов, на которые система разделена поверхностями разрыва, можно написать

$$\int p\delta Dv = \delta\int pDv - \int \delta pDv.$$

Но очевидно, что

$$\delta\int pDv = \int p\delta NDs,$$

где второй интеграл берется по поверхности разрыва, окружающей рассматриваемый объем, а δN обозначает нормальную составляющую перемещения некоторого элемента поверхности, отсчитываемую в наружном направлении. Следовательно,

$$\int p\delta Dv = \int p\delta NDs - \int \delta pDv.$$

Так как это уравнение справедливо для каждого отдельного объема, на которые разделена система, то для всей системы мы можем написать

$$\int p\delta Dv = \int (p' - p'')\, \delta N Ds - \int \delta p Dv, \tag{609}$$

где p' и p'' обозначают давления на противоположных сторонах элемента Ds, а δN отсчитываются по направлению к стороне, отмеченной двумя штрихами.

Далее, для каждой отдельно взятой поверхности разрыва имеем

$$\int \sigma\delta Ds = \delta \int \sigma Ds - \int \delta\sigma Ds$$

и

$$\delta \int \sigma Ds = \int \sigma\, (c_1 + c_2)\, \delta N Ds + \int \sigma\delta T Dl,$$

где c_1 и c_2 обозначают главные кривизны поверхности (положительные, если центры находятся на стороне, противоположной той, по направлению к которой отсчитывается δN), Dl — элемент периметра поверхности, а δT — составляющая перемещения этого элемента, которая лежит в плоскости поверхности и перпендикулярна к периметру (положительная, если происходит расширение поверхно ти). Следовательно, для всей системы имеем

$$\int \sigma\delta Ds = \int \sigma\, (c_1 + c_2)\, \delta N Ds + \int \Sigma\, (\sigma\delta\, T) Dl - \int \delta\sigma\, Ds, \tag{610}$$

где интегрирование по элементам Dl распространяется на все кривые, по которым соприкасаются поверхности разрыва, а знак Σ обозначает суммирование по отдельным поверхностям, которые соприкасаются на этой кривой.

С помощью уравнений (609) и (610) общее условие механического равновесия приводится к виду

$$- \int (p' - p'')\, \delta N Ds + \int \delta p Dv + \int \sigma\, (c_1 + c_2)\, \delta N Ds +$$
$$+ \int \Sigma\, (\sigma\delta T)\, Dl - \int \delta\sigma Ds + \int g\gamma\delta z Dv + \int g\Gamma\delta z Ds = 0.$$

Переставляя и комбинируя члены, имеем

$$\int (g\gamma\delta z + \delta p)\, Dv + \int [(p'' - p')\delta N + \sigma(c_1 + c_2)\delta N +$$
$$+ g\Gamma\delta z - \delta\sigma]\, Ds + \int \Sigma(\sigma\delta T)\, Dl = 0. \tag{611}$$

Чтобы удовлетворить этому условию, очевидно, необходимо, чтобы коэффициенты при Dv, Ds и Dl были равны нулю по всей системе.

Для обращения в нуль коэффициента при Dv необходимо и достаточно, чтобы в каждой из масс, на которые система разделена поверхностями натяжения, p было функцией только от z, такой, что

$$dp/dz = -g\gamma. \tag{612}$$

Для обращения в нуль во всех случаях коэффициента при Ds необходимо и достаточно, чтобы он обращался в нуль для нормальных и тангенциальных перемещений поверхности. Для нормальных перемещений можно написать

$$\delta\sigma = 0 \quad \text{и} \quad \delta z = \cos\theta\delta N,$$

где θ обозначает угол, образуемый нормалью с вертикальной прямой. Первое условие поэтому дает уравнение

$$p' - p'' = \sigma (c_1 + c_2) + g\Gamma\cos\theta, \qquad (613)$$

которое должно быть справедливым в любой точке на каждой поверхности разрыва. Условие для тангенциальных перемещений показывает, что на каждой поверхности натяжения σ является функцией только z, такой, что

$$d\sigma/dz = g\Gamma. \qquad (614)$$

Для обращения в нуль коэффициента при Dl в (611) требуется, чтобы для каждой точки любой кривой, по которой соприкасаются поверхности разрыва, и для любого бесконечно малого смещения этой кривой было

$$\Sigma (\sigma\delta T) = 0. \qquad (615)$$

Это условие выражает, очевидно, такого же рода соотношение между натяжениями поверхностей, соприкасающихся по этой кривой, и направлениями перпендикуляров к кривой, проведенных в плоскостях различных поверхностей, которое справедливо для величин и направлений сил в равновесном случае в плоской задаче.

В условии (603) вариации, относящиеся к любому компоненту, надо положить равными нулю в любой части системы, если в ней данное вещество не является действительным компонентом [65]. То же самое справедливо для уравнений связи, которые имеют вид

$$\begin{aligned} &\int \delta Dm_1^V + \int \delta Dm_1^S = 0, \\ &\int \delta Dm_2^V + \int \delta Dm_2^S = 0, \\ &\quad \cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \qquad (616)$$

(Здесь предполагается, что различные компоненты независимы, т. е. ни один из них не может образоваться из других, и что части системы, в которых действительно присутствует произвольный компонент, не отделены полностью друг от друга такими частями, в которых его нет.) Чтобы удовлетворить условию (603), подчиненному этим уравнениям связей, необходимо и достаточно, чтобы каждое из условий

$$\begin{aligned} &\mu_1 + gz = M_1, \\ &\mu_2 + gz = M_2, \\ &\quad \cdots\cdots \end{aligned} \qquad (617)$$

(где M_1, M_2, ... — константы) выполнялось в тех частях системы, в которых вещества, отмеченные индексами $_1$, $_2$, ..., являются действительными компонентами.

[65] Термин *действительный компонент* был определен для гомогенных масс на с. 69, и это определение можно распространить на поверхности разрыва. Надо отметить, что если вещество является действительным компонентом каждой из масс, разделенных поверхностью разрыва, то его нужно считать действительным компонентом для такой поверхности, как и в том случае, когда оно есть на поверхности, но его нет ни в одной из смежных масс.

Мы можем добавить сюда условие равновесия относительно возможного поглощения любого вещества (которое обозначим индексом $_a$) частями системы, в которых оно не является действительным компонентом, т. е. условие, что выражение $\mu_a + gz$ в таких частях системы не должно иметь меньшую величину, чем в смежных частях, где это вещество является действительным компонентом.

Из уравнения (613) вместе с (605) и (617) можно легко получить дифференциальное уравнение поверхности натяжения (в геометрическом смысле этого слова), если p', p'' и σ выражены через температуру и потенциалы. В самом деле, $c_1 + c_2$ и θ можно выразить через первую и вторую производные от z по горизонтальным координатам, а p', p'', σ и Γ — через температуру и потенциалы. Но температура постоянна, и вместо каждого из потенциалов мы можем подставить величину $-gz$ плюс некоторая константа. Таким образом, мы получаем уравнение, в котором переменными являются только z и его первая и вторая производные по горизонтальным координатам. Однако пользоваться таким точным методом понадобится не часто. В пределах умеренного различия высот можно считать γ', γ'' и σ постоянными. Тогда можно проинтегрировать уравнение (выведенное из (612))

$$d\,(p' - p'') = g\,(\gamma'' - \gamma')dz.$$

Это дает

$$p' - p'' = g\,(\gamma'' - \gamma')z, \tag{618}$$

где z следует отсчитывать от горизонтальной плоскости, для которой $p' = p''$. Подставляя (618) в (613) и пренебрегая членом, содержащим Γ, получим

$$c_1 + c_2 = \frac{g\,(\gamma'' - \gamma')}{\sigma}\,z, \tag{619}$$

где коэффициент при z надо считать постоянным. Величина z для любой поверхности разумных размеров не может быть очень большой, если разность $\gamma'' - \gamma'$ не очень мала. Поэтому мы можем считать это уравнение практически точным, если только плотности смежных масс не очень близки друг к другу. Если вместо суммы кривизн подставить ее значение, выраженное через производные от z по горизонтальным прямоугольным координатам x и y, то получим [55]

$$\frac{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2\right)\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} - 2\,\frac{\partial z}{\partial x}\,\frac{\partial z}{\partial y}\,\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} + \left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2\right)\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}}{\left(1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2\right)^{3/2}} = \frac{g\,(\gamma'' - \gamma')}{\sigma}\,z. \tag{620}$$

По поводу знака корня в знаменателе дроби надо отметить, что если мы всегда будем брать положительное значение этого корня, то величина всей дроби будет положительной либо отрицательной в зависимости от того, будет ли наибольшая вогнутость обращена кверху или книзу. Потребуем, чтобы величина дроби была положительной, когда наибольшая вогнутость обращена к массе, отмеченной одним штрихом. Мы должны поэтому брать положительное или отрицательное значение корня в зависимости от того, находится эта масса выше или ниже поверхности.

Частные условия равновесия, которые были приведены за один абзац до этого, можно, вообще говоря, рассматривать как условия химического равновесия между различными частями системы, так как они относятся к отдельным компонентам [66]. Но такое назначение не совсем подходит, если число компонентов не превышает единицы. Условия механического равновесия никогда не являются полностью независимыми от условий, связанных с температурой и потенциалами. Действительно, условия (612) и (614) можно рассматривать как следствия равенств (605) и (617) в силу необходимых соотношений (98) и (508) [67].

Механические условия равновесия, однако, имеют особое значение, так как мы всегда можем считать, что они выполнены в любой жидкой (причем не обязательно вязкой) массе, в которой не происходит никаких заметных движений. В такой массе, если она изолирована, механическое равновесие будет достигнуто очень скоро, а тепловое и химические равновесия установятся несколько позже. Для установления достаточного теплового равновесия потребуется, вообще говоря, меньше времени, чем для химического; но процессы, посредством которых достигается последнее, будут, вообще говоря, приводить к некоторому неравенству температур до тех пор, пока не будет достигнуто полное равновесие.

Если на поверхности разрыва имеется более одного компонента, которых нет в смежных массах, то установление потенциалов этих компонентов в соответствии с уравнениями (617) может происходить очень медленно или совсем не происходить при недостаточной подвижности компонентов поверхности. Но если поверхность имеет только один компонент, которого нет в смежных массах, а температура и потенциалы в этих массах удовлетворяют условиям равновесия, то потенциал для компонента, принадлежащего только поверхности, очень быстро придет в соответствие с законом, выраженным (617), так как он является необходимым следствием условия механического равновесия (614), а также условий, связанных с температурой и потенциалами, которые мы предполагаем выполненными. Необходимое распределение вещества, принадлежащего поверхности, будет происходить в результате растяжения и сжатия поверхности. Если поверхность соприкасается с третьей массой, содержащей этот компонент и не содержащей никаких других [компонентов], которые отсутствуют в массах, разделенных данной поверхностью, то потенциал этого компонента на поверхности будет, разумеется, определяться потенциалом в массе, с которой поверхность соприкасается.

Можно считать, что частные условия механического равновесия (612)—(615) выражают соотношения, которые должны существовать между смежными частями жидкой системы, находящейся в состоянии механического равновесия. Поэтому их можно использовать для решения вопроса о том, находится ли данная система в таком состоянии или нет. Но теоремы механики, относящиеся к конечным частям системы, хотя и могут быть выведены из этих условий путем интегрирования, обычно гораздо проще получаются при

[66] Относительно условий химического равновесия другого рода, относящихся к молекулярному строению компонентов, а не к наблюдаемому распределению их в пространстве, см. с. 140—145.

[67] Ср. с. 148, где сходная задача рассматривается без учета влияния поверхностей разрыва.

соответствующем применении общего условия механического равновесия (606) или обычных принципов механики к системе, на которую согласно предположению действуют силы, указанные этим уравнением.

Следует отметить, что поверхности разрыва не сказываются на условиях равновесия, относящихся к температуре и потенциалам (ср. (228) и (234) [68]). Поскольку фаза не может изменяться непрерывно без изменений температуры или потенциалов, то из указанных условий следует, что фаза в любой точке жидкой системы, состоящей в пределах всего своего объема из одних и тех же независимо изменяющихся компонентов и находящейся в равновесии под действием силы тяжести, должна быть одной из некоторого числа фаз, которые полностью определяются фазой в произвольной заданной точке и разностью высот между двумя рассматриваемыми точками. Пусть фазы повсюду в жидкой системе удовлетворяют общему условию практической устойчивости для фаз, существующих в больших массах (а именно, что давление должно быть наименьшим согласующимся с [заданными] температурой и потенциалами). Тогда эти фазы полностью определяются фазой в произвольной заданной точке и разностью высот (ср. с. 151, где этот вопрос рассмотрен без учета влияния поверхностей разрыва).

Условия равновесия по отношению к необратимым изменениям. Условия равновесия по отношению к поглощению какой-либо частью системы веществ, которые не являются действительными компонентами этой части, были приведены на с. 281. Условия, касающиеся образования новых масс и поверхностей, входят в условия устойчивости по отношению к подобным изменениям и не всегда от них отличимы. Очевидно, они не зависят от действия тяготения. Мы уже обсуждали условия устойчивости по отношению к образованию новых жидких масс внутри гомогенной жидкости и на поверхности, где соприкасаются две такие массы (см. с. 252—264), так же как и условие, соответствующее возможному изменению природы поверхности разрыва (см. с. 237—240, где рассматривалась плоская поверхность; однако этот результат можно легко распространить на искривленные поверхности). Ниже в некоторых из наиболее важных случаев мы рассмотрим условия устойчивости по отношению к образованию новых масс и поверхностей, которые свойственны линиям, где пересекаются несколько поверхностей разрыва, а также точкам, в которых встречается несколько таких линий пересечения.

Условия устойчивости для всей системы. Помимо условий устойчивости, относящихся к очень малым частям системы, которые в основном не зависят от действия силы тяжести и обсуждались в другом месте, имеются и другие условия, которые относятся ко всей системе или к значительным ее частям. Чтобы решить вопрос об устойчивости данной жидкой системы под действием сил тяжести, когда удовлетворены все условия равновесия и условия устойчивости для малых частей системы, взятых по отдельности, мы можем применить метод, описанный на с. 249. Учет сил тяжести не потребует существенных изменений в его доказательстве (с. 247—249).

---

[68] Если жидкая система разделена на отдельные массы твердыми перегородками, проницаемыми для всех компонентов жидкости независимо, то это не влияет на условия равновесия жидкостей по отношению к температуре и потенциалам (ср. с. 89). Утверждения, которые последуют в этом абзаце, можно распространить и на такой случай.

Если вариации температуры и величин M_1, M_2, ... (см. (617)), включенные в рассматриваемые изменения состояния, столь малы, что ими можно пренебречь, то условие устойчивости принимает очень простую форму, как мы уже видели в случае системы, свободной от действия тяготения (см. с. 251).

Нам придется рассмотреть проварьированное состояние системы, в котором общая энтропия и общие количества различных компонентов остаются неизменными и все вариации обращаются в нуль вне системы. В этом новом состоянии, кроме того, удовлетворяются условия равновесия по отношению к температуре и потенциалам, и следует считать выполненными соотношения, которые выражаются фундаментальными уравнениями для масс и поверхностей, хотя состояние системы не является состоянием полного равновесия. Представим себе, что состояние системы непрерывно изменяется с течением времени при соблюдении этих условий. Используем знак d, чтобы обозначить одновременные изменения, происходящие в любой момент. Если обозначить полную энергию системы через E, то величину dE можно разложить подобно δE в (599) и (600), а затем (поскольку величины t, $\mu_1 + gz$, $\mu_2 + gz$, . . . однородны по всей системе, а полная энергия и полные количества отдельных компонентов постоянны) привести к виду

$$dE = -\int p\, dDv + \int g\, dzDm^V + \int \sigma\, dDs + \int g\, dzDm^S =$$
$$= -\int p\, dDv + \int g\gamma\, dzDv + \int \sigma\, dDs + \int g\Gamma\, dzDs, \qquad (621)$$

где интегрирование ведется по элементам, обозначенным буквой D. Величина p в произвольной точке любой из отдельных масс и величина σ в произвольной точке любой из различных поверхностей разрыва полностью определяются температурой и потенциалами в рассматриваемой точке. Если вариациями t и M_1, M_2, . . . следует пренебречь, то вариации p и σ будут определяться только изменением положения рассматриваемой точки. Поэтому согласно (612) и (614)

$$dp = -g\gamma dz, \qquad d\sigma = g\Gamma dz$$

и

$$dE = -\int pdDv - \int dpDv + \int \sigma dDs + \int d\sigma Ds = -d\int pDv + d\int \sigma Ds. \qquad (622)$$

Если теперь проинтегрировать по [приращениям] d, начиная от данного состояния системы, то получим

$$\Delta E = -\Delta \int pDv + \Delta \int \sigma Ds, \qquad (623)$$

где Δ обозначает значение некоторой величины в измененном состоянии системы за вычетом ее значения в заданном состоянии. Это справедливо для конечных изменений, поэтому справедливо и для бесконечно малых изменений без пренебрежения бесконечно малыми высших порядков. Поэтому условие устойчивости заключается в том, что

$$\Delta \int pDv - \Delta \int \sigma Ds < 0, \qquad (624)$$

или что величина

$$\int pDv - \int \sigma Ds \tag{625}$$

имеет максимальное значение при условии, что p и σ для каждой отдельной массы и поверхности рассматриваются как определенные функции z. (В обычных случаях σ можно считать постоянной для каждой поверхности разрыва, а p — линейной функцией z в каждой отдельной массе.) Можно легко показать (ср. с. 252), что этого условия всегда *достаточно* для устойчивости по отношению к перемещению поверхности разрыва, даже если изменениями величин t, M_1, M_2, . . . нельзя пренебречь при доказательстве *необходимого* условия устойчивости по отношению к таким изменениям состояния.

О возможности образования новой поверхности разрыва в том месте, где встречаются несколько поверхностей разрыва [56]

Если некоторая кривая является линией пересечения более чем трех поверхностей разрыва между гомогенными массами, то нетрудно представить себе новую поверхность, образующуюся между любыми двумя из этих масс, которые в первоначальном состоянии системы не имеют общей поверхности соприкосновения. Легко получить условия устойчивости по отношению к образованию такой поверхности, рассматривая границу между устойчивостью и неустойчивостью на примере системы, которая находится в равновесии после образования очень малой поверхности такого типа.

Предположим для определенности, что имеются четыре гомогенные массы A, B, C и D, соприкасающиеся по четырем поверхностям, которые можно назвать A-B, B-C, C-D, D-A, причем все эти поверхности пересекаются по линии L. На рис. 11 это показано с помощью разреза поверхности, сделанного перпендикулярно кривой L в точке O. При бесконечно малом изменении состояния системы можно представить себе возникновение малой поверхности между A и C (назовем ее A-C), так что разрез поверхностей разрыва той же плоскостью примет вид, показанный на рис. 12. Предположим, что условие равновесия (615) удовлетворяется как для линии L, по которой пересекаются поверхности разрыва в первоначальном состоянии системы, так и для двух таких линий (которые можно назвать L' и L'') в измененном состоянии системы, по крайней мере в точках O' и O'', где их пересекает плоскость разреза. Поэтому мы можем построить четырехугольник (рис. 13), стороны которого $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$, $\delta\alpha$ численно равны натяжениям отдельных поверхностей A-B, B-C, C-D, D-A и параллельны нормалям к этим поверхностям в точке O в первоначальном состоянии системы. Подобным образом для измененного состояния системы мы можем построить два треугольника, связанных такими же соотношениями с поверхностями разрыва, пересекающимися в точках O' и O''. Направления нормалей к поверхностям A-B и B-C в точке O' и к C-D и D-A в точке O'' в измененном состоянии системы бесконечно мало отличаются от направлений соответствующих нормалей в точке O в начальном состоянии. Поэтому можно рассматривать $\alpha\beta$, $\beta\gamma$ как две стороны

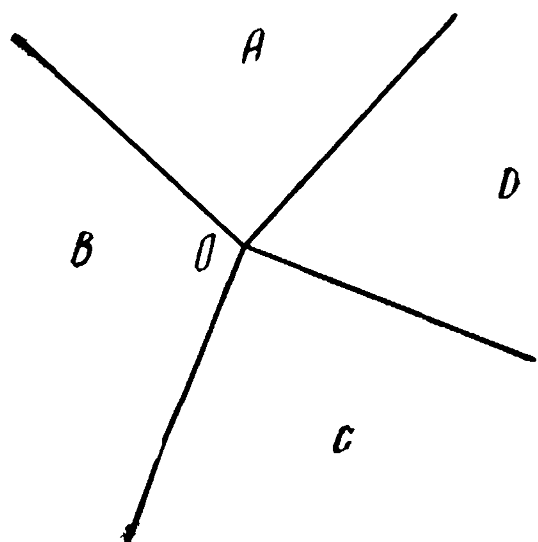


Рис. 11

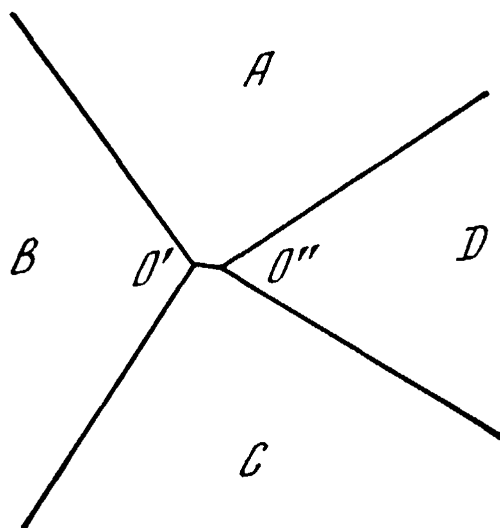


Рис. 12

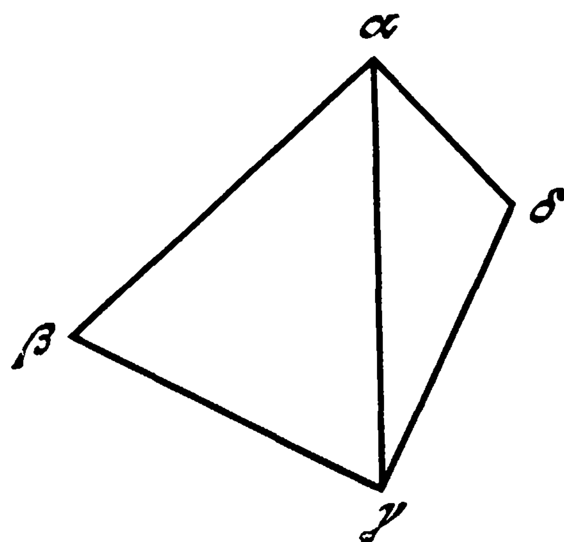


Рис. 13

треугольника, представляющего поверхности, которые пересекаются в O', а $\gamma\delta$, $\delta\alpha$ — как две стороны треугольника, представляющего поверхности, пересекающиеся в точке O''. Следовательно, если провести $\alpha\gamma$, то этот отрезок будет представлять направление нормали к поверхности A-C и величину ее натяжения. Если натяжение поверхности между такими массами, как A и C, было бы больше, чем представленное отрезком $\alpha\gamma$, то очевидно, что первоначальное состояние системы поверхностей (изображенное на рис. 11) было бы устойчиво по отношению к возможному образованию любой такой поверхности. Если бы натяжение было меньше, то состояние системы было бы, по крайней мере практически, неустойчивым. Чтобы определить, является ли это состояние неустойчивым в строгом смысле этого слова и справедливо ли вообще рассматривать его как равновесное, потребовался бы более тонкий анализ, чем изложенный здесь [69].

---

69 Мы можем здесь отметить, что в теории равновесия и устойчивости можно добиться лучшего приближения, если в наших общих уравнениях специально исследовать кривые, по которым пересекаются поверхности разрыва. Эти линии можно было бы рассмотреть способом, совершенно аналогичным тому, с помощью которого исследовались поверхности разрыва. Можно было бы ввести линейные плотности энергии, энтропии и отдельных веществ, которые присутствуют вблизи этой кривой, а также определенное линейное натяжение. По отношению к этим величинам, температуре и потенциалам были бы справедливы соотношения, аналогичные тем, которые были доказаны для поверхностей разрыва (см. с. 229—232). Если сумма натяжений упомянутых выше линий L' и L'' больше натяжения линии L, то линия L была бы устойчивой в строгом смысле (хотя и практически неустойчивой) по отношению к образованию некоторой поверхности между A и C при условии, что натяжение такой поверхности немного меньше, чем натяжение, изображаемое диагональю $\alpha\gamma$.

Различное применение термина *практически неустойчивый* в различных частях этой работы не будет создавать путаницы, так как общий смысл этого термина во всех случаях один и тот же. Система называется практически неустойчивой, если очень малое (не обязательно бесконечно малое) возмущение или вариация ее состояния приводит к значительным изменениям [в ней]. В предыдущей части этой работы, где влиянием поверхностей разрыва пренебрегалось, система считалась практически неустойчивой, когда такой результат достигался каким-либо возмущением того же порядка величины, что и величины, относящиеся к поверхностям разрыва, которыми мы пренебрегали. Но там, где рассматривались поверхности разрыва, система не считалась практически неустойчивой, если возмущение, которое приводит к такому результату, очень мало́ по сравнению с величинами, относящимися к поверхностям разрыва сколько-нибудь заметной протяженности.

Полученный результат можно обобщить следующим образом. Если в жидкой системе более трех поверхностей разрыва соединяются вдоль некоторой линии в равновесии по отношению к поверхностям и массам, непосредственно примыкающим к любой точке этой кривой, то мы можем построить многоугольник, угловые точки которого будут упорядоченно соответствовать различным массам, разделенным поверхностями разрыва, а его стороны — этим поверхностям, причем каждая сторона будет перпендикулярна к соответствующей поверхности и численно равна ее натяжению. Система является устойчивой по отношению к образованию новых поверхностей разрыва в окрестности рассматриваемой точки, если каждая диагональ многоугольника меньше, и практически неустойчива, если какая-либо из диагоналей больше, чем натяжение, которое было бы присуще поверхности разрыва между соответствующими массами. В предельном случае, когда эта диагональ точно равна натяжению соответствующей поверхности, система часто может быть определена как неустойчивая в результате применения сформулированного принципа к некоторой точке смежности на линии, по которой соединяются поверхности разрыва. Если же в многоугольниках, построенных для всех точек линии, нет ни одной диагонали, большей, чем натяжение соответствующей поверхности, но некоторая диагональ в многоугольниках, построенных для конечной части линии, равна натяжению, то для определения устойчивости системы необходимы дальнейшие исследования. Для этой цели, очевидно, применим метод, описанный на с. 249.

Во многих случаях можно сформулировать аналогичное утверждение для точки, пространство вокруг которой разделено поверхностями разрыва на телесные углы. Если эти поверхности находятся в равновесии, то мы всегда можем образовать выпуклую замкнутую пространственную фигуру, угловые точки которой будут соответствовать различным массам, ребра — поверхностям разрыва, а боковые грани — линиям, по которым эти поверхности [57] пересекаются. При этом ребра перпендикулярны к соответствующим поверхностям разрыва и равны их натяжениям, а боковые грани перпендикулярны соответствующим линиям. Если теперь телесные углы в этой физической системе таковы, что их можно стянуть сторонами и основаниями треугольной призмы, включая вершину, или можно получить из такой призмы путем деформации, то фигура, изображающая натяжения, будет иметь форму двух треугольных пирамид на противоположных сторонах одного и того же основания. При этом система будет устойчивой или практически неустойчивой по отношению к образованию поверхности разрыва между массами, которые соприкасаются только в одной точке, в зависимости от того, является ли натяжение поверхности между такими массами бо́льшим или меньшим, чем диагональ, которая соединяет соответствующие угловые точки пространственной фигуры, изображающей натяжения. Это легко следует из рассмотрения случая, когда между массами находится в равновесии очень малая поверхность.

Условие устойчивости жидкостей по отношению к образованию новой фазы вдоль линии пересечения трех поверхностей разрыва

Существуют особые условия устойчивости относительно образования новых фаз, которые применимы к линиям, где пересекаются несколько поверхностей разрыва. Мы можем ограничиться случаем, когда имеются три такие поверхности, поскольку этот случай встречается наиболее часто, и можем принять, что эти поверхности пересекаются по прямой линии. Удобно начать с рассмотрения равновесия системы, в которой такая прямая заменена нитью некоторой другой фазы.

Предположим, что три гомогенные жидкие массы A, B и C разделены цилиндрическими (или плоскими) поверхностями A-B, B-C, C-A, которые вначале пересекаются по прямой линии, причем каждое из поверхностных натяжений σ_{AB}, σ_{BC}, σ_{CA} меньше суммы двух других. Предположим, что затем система изменена введением четвертой жидкой массы D, которая располагается между A, B и C и отделена от них цилиндрическими поверхностями D-A, D-B, D-C, пересекающими A-B, B-C и A-C по прямым линиям. Общая форма этих поверхностей показана на рис. 14, в котором сплошные линии представляют сечение, перпендикулярное всем этим поверхностям. Измененная таким образом система находится в равновесии так же, как и первоначальная система, причем расположение поверхностей A-B, B-C, C-A не изменяется. Из следующих механических рассуждений будет ясно, что последнее условие согласуется с равновесием. Пусть v_D обозначает объем массы D на единицу длины или площади криволинейного треугольника abc [58]. Очевидно, что равновесие возможно для любых значений поверхностных натяжений (если только σ_{AB}, σ_{BC}, σ_{CA} удовлетворяют упомянутому выше условию и натяжения трех поверхностей, пересекающихся у каждого ребра D, удовлетворяют такому же условию) при любом значении (не слишком большом) v_D, если ребра D обязательно остаются в первоначальных поверхностях A-B, B-C и C-A или, если нужно, эти поверхности растягиваются без изменения кривизны. (В некоторых случаях одна из поверхностей D-A, D-B, D-C может исчезнуть и D будет ограничено только двумя цилиндрическими поверхностями.) Поэтому можно считать, что система удерживается в равновесии силами, приложенными к ребрам D и действующими под прямыми углами к A-B, B-C, C-A. Те же самые силы удерживали бы систему в равновесии, будь масса D твердой. Поэтому их равнодействующая должна равняться нулю, так как природа массы D, если она твердая, не существенна. Таким образом, не требуется никаких сил, внешних по отношению к системе, чтобы удерживать соответствующую часть первоначальной системы в равновесии. Но по точкам приложения и направлениям этих сил видно, что они не могут иметь нулевую равнодействующую, если каждая из сил не равна нулю. Поэтому мы можем ввести четвертую массу D, не изменяя остальных частей поверхностей A-B, B-C, C-D.

Надо отметить, что все углы при a, b, c и d на рис. 14 полностью определяются шестью поверхностными натяжениями: σ_{AB}, σ_{BC}, σ_{CA}, σ_{DA}, σ_{DB}, σ_{DC} (см. (615)). Эти углы можно получить из натяжений при помощи следую-

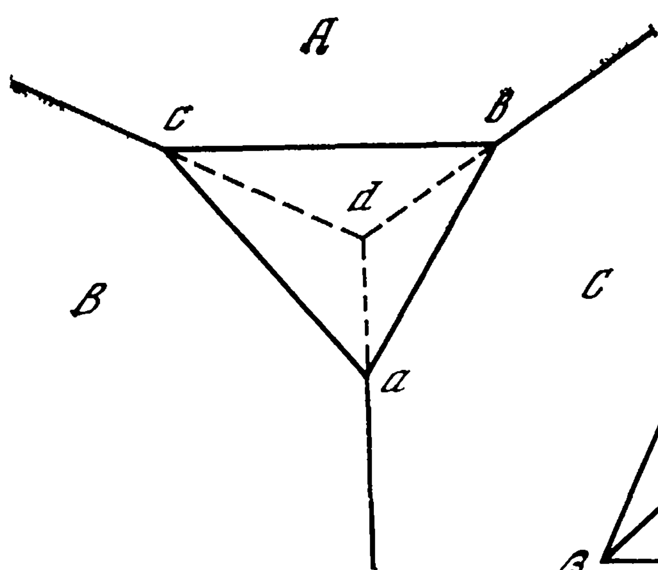


Рис. 14

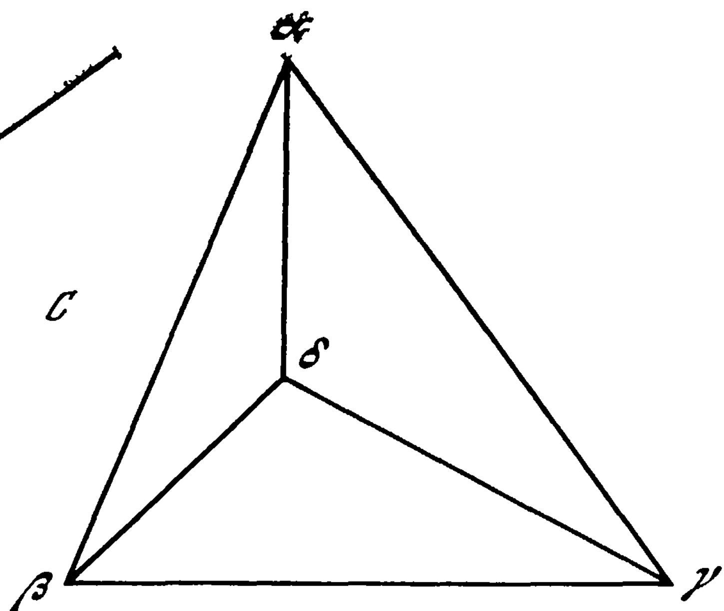


Рис. 15

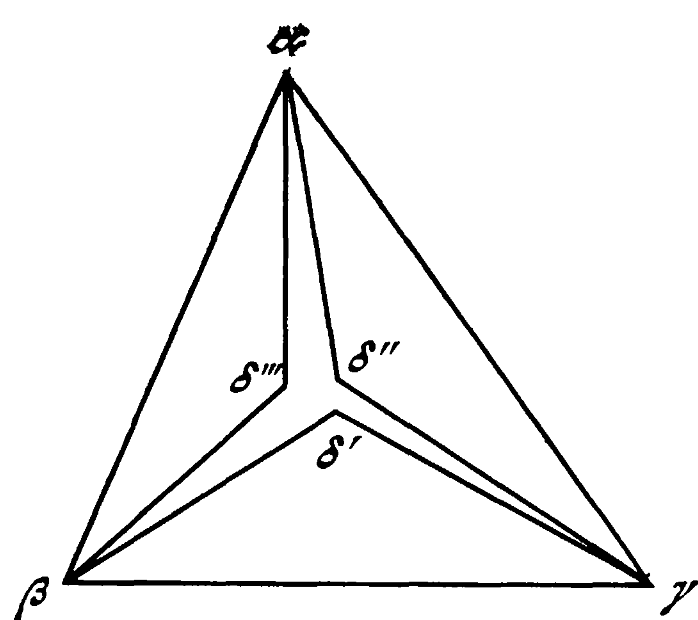


Рис. 16

щего построения, которое указывает также на некоторые важные свойства. Если мы образуем треугольник $\alpha\beta\gamma$ (рис. 15 или 16), имеющий стороны, равные σ_{AB}, σ_{BC}, σ_{CA}, то углы треугольника будут дополнительными к углам при [точке] d. Для определенности можно предположить, что стороны треугольника перпендикулярны к поверхностям при [точке] d. Тогда на стороне $\beta\gamma$ можно построить (как на рис. 16) треугольник $\beta\gamma\delta$, имеющий стороны, равные σ_{BC}, σ_{DC}, σ_{DB}, на $\gamma\alpha$ — треугольник $\gamma\alpha\delta''$ со сторонами σ_{CA}, σ_{DA}, σ_{DC} и на $\alpha\beta$ — треугольник $\alpha\beta\delta'''$ со сторонами, равными σ_{AB}, σ_{DB}, σ_{DA}. Эти треугольники должны находиться по ту же сторону от линий $\beta\gamma$, $\gamma\alpha$, $\alpha\beta$ соответственно, что и треугольник $\alpha\beta\gamma$. Углы этих треугольников будут дополнительными к углам поверхностей разрыва в [точках] a, b и c. Итак, $\beta\gamma\delta' = dab$ и $\alpha\gamma\delta'' = dba$. Если теперь δ и δ'' совпадают в одной точке δ внутри треугольника $\alpha\beta\gamma$, то δ''' будет совпадать с той же точкой, как на рис. 15. В этом случае мы будем иметь $\beta\gamma\delta + \alpha\gamma\delta = \alpha\gamma\beta$, а три угла криволинейного треугольника adb будут в сумме равны двум прямым углам. То же будет справедливо для трех углов каждого из треугольников bdc, cda и, следовательно, для трех углов треугольника abc. Но если δ', δ'', δ''' не совпадают в одной точке внутри треугольника $\alpha\beta\gamma$, то можно либо добиться совпадения этих точек внутри треугольника, увеличивая какое-нибудь одно или все натяжения σ_{DA}, σ_{DB}, σ_{DC}, или достигнуть того же результата, уменьшая какое-нибудь одно или все эти натяжения. (Это легко осуществить, когда одна из точек δ', δ'', δ''' попадает внутрь треугольника, оставляя постоянными два натяжения, определяющие эту точку, и изменяя третье натяжение. Если же все точки δ', δ'', δ''' расположены вне треугольника $\alpha\beta\gamma$, то мы можем предположить, что наибольшее из натяжений σ_{DA}, σ_{DB}, σ_{DC}, [или] два наибольших, если они равны, и все три, если все они равны,— уменьшаются до тех пор, пока одна из точек δ', δ'', δ''' не окажется внутри треугольника $\alpha\beta\gamma$.) В первом случае мы можем сказать, что натяжения новых поверхностей слишком малы, чтобы их можно было представить расстояниями внутренней точки от вершин треугольника, представляющего натяжения первоначальных поверхностей (или, короче, что они слишком малы, чтобы быть представленными, как на рис. 15); во втором случае мы можем сказать, что они слишком велики, чтобы быть представленными таким образом. В первом случае сумма углов в каждом из треугольников adb, bdc, cda меньше двух

прямых углов (ср. рис. 14 и 16); во втором случае любые два из треугольников $\alpha\beta\delta'''$, $\beta\gamma\delta'$, $\gamma\alpha\delta''$ будут попарно перекрываться, по крайней мере когда натяжения σ_{DA}, σ_{DB}, σ_{DC} лишь на немного больше, чем нужно, чтобы их можно было представить, как на рис. 15, а сумма углов каждого из треугольников adb, bdc, cda будет больше двух прямых.

Обозначим через v_A, v_B, v_C части v_D, первоначально занятые массами A, B, C соответственно; через s_{DA}, s_{DB}, s_{DC} — площади указанных поверхностей на единицу длины массы D, а через s_{AB}, s_{BC}, s_{CA} — площади указанных поверхностей, замещенных массой D, на единицу ее длины. Численно величины v_A, v_B, v_C будут равны площадям криволинейных треугольников bcd, cad, abd, а s_{DA}, s_{DB}, s_{DC}, s_{AB}, s_{BC}, s_{CA} — длинам линий bc, ca, ab, cd, ad, bd. Пусть также

$$W_S = \sigma_{DA}s_{DA} + \sigma_{DB}s_{DB} + \sigma_{DC}s_{DC} - \sigma_{AB}s_{AB} - \sigma_{BC}s_{BC} - \sigma_{CA}s_{CA} \qquad (626)$$

и

$$W_V = p_D v_D - p_A v_A - p_B v_B - p_C v_C. \qquad (627)$$

Общее условие механического равновесия для системы гомогенных масс, не испытывающих действия силы тяжести, при условии, что внешнее окружение системы фиксировано, может быть записано в виде

$$\Sigma\ (\sigma\delta s) - \Sigma\ (p\delta v) = 0 \qquad (628)$$

(см. (606)). Если применить это условие к первоначальной системе, состоящей из масс A, B и C, а также к системе, измененной введением массы D, и взять разность результатов, предполагая, что деформация системы в обоих случаях одинакова, то получим

$$\sigma_{DA}\delta s_{DA} + \sigma_{DB}\delta s_{DB} + \sigma_{DC}\delta s_{DC} - \sigma_{AB}\delta s_{AB} - \sigma_{BC}\delta s_{BC} - \sigma_{CA}\delta s_{CA} -$$
$$- p_D\delta v_D + p_A\delta v_A + p_B\delta v_B + p_C\delta v_C = 0. \qquad (629)$$

В силу этого соотношения, если вычислить дифференциалы от (626) и (627), считая переменными все величины, кроме давления, то получим

$$dW_S - dW_V = s_{DA}\,d\sigma_{DA} + s_{DB}\,d\sigma_{DB} + s_{DC}\,d\sigma_{DC} -$$
$$- s_{AB}\,d\sigma_{AB} - s_{BC}\,d\sigma_{BC} - s_{CA}\,d\sigma_{CA}. \qquad (630)$$

Предположим теперь, что система изменяется в размерах, оставаясь все время подобной самой себе по форме, и что натяжения уменьшаются в том же отношении, что и линии, тогда как давления остаются постоянными. Такие изменения, очевидно, не нарушат равновесия. Так как все величины s_{DA}, σ_{DA}, s_{DB}, σ_{DB}, ... изменяются в одном и том же отношении, то

$$s_{DA}\,d\sigma_{DA} = \frac{1}{2}\,d\,(\sigma_{DA}s_{DA}), \qquad s_{DB}\,d\sigma_{DB} = \frac{1}{2}\,d\,(\sigma_{DB}s_{DB}), \ldots \qquad (631)$$

Поэтому в результате интегрирования (630) мы имеем

$$W_S - W_V = \frac{1}{2}\,(\sigma_{DA}s_{DA} + \sigma_{DB}s_{DB} + \sigma_{DC}s_{DC} - \sigma_{AB}s_{AB} - \sigma_{BC}s_{BC} - \sigma_{CA}s_{CA}), \quad (632)$$

откуда согласно (626) следует

$$W_S = 2W_V. \tag{633}$$

Условие устойчивости для системы, в которой давления и натяжения считаются постоянными и фиксированы положения поверхностей A-B, B-C, C-A, состоит в том, что разность $W_S - W_V$ должна быть минимальной при этих условиях (см. (549)). Для любых постоянных значений натяжений и давлений p_A, p_B, p_C мы можем сделать объем v_D столь малым, что при его изменениях, оставляющих систему в равновесии (что, вообще говоря, потребует изменения p_D), мы можем пренебречь кривизнами линий da, db, dc и считать, что фигура $abcd$ остается подобной самой себе. Действительно, *полная кривизна* (т. е. кривизна, измеренная в градусах) каждой из линий ab, bc, ca может считаться постоянной, так как она равна постоянной разности сумм углов одного из криволинейных треугольников adb, bdc, cda и двух прямых углов. Поэтому, если v_D очень мал и система деформирована так, что равновесие сохранялось бы при надлежащем изменении p_D (однако это давление, подобно другим давлениям и всем натяжениям, остается постоянным), то W_S будет изменяться как линейные размеры фигуры $abcd$, а W_V — как квадрат этих линейных размеров. Поэтому для таких деформаций

$$W_V \sim W_S^2.$$

Это показывает, что система не может быть устойчивой при постоянных давлениях и натяжениях, если v_D мал и W_V положительно, так как разность $W_S - W_V$ не будет иметь минимального значения. Отсюда также следует, что система устойчива, когда W_V отрицательно. Действительно, чтобы определить, будет ли разность $W_S - W_V$ минимальной для постоянных значений давлений и натяжений, достаточно, очевидно, рассмотреть такие измененные формы системы, которые приводят к наименьшему значению $W_S - W_V$ при любом значении v_D и при постоянных давлениях и натяжениях. Легко показать, что такие формы системы были бы равновесными при подходящем значении p_D.

Эти результаты позволяют решить наиболее важные вопросы, связанные с устойчивостью линий соприкосновения трех гомогенных жидкостей A, B, C по отношению к образованию отличающейся от них жидкости D. Компоненты D должны быть, конечно, такими же, какие имеются в окружающих телах. Мы будем считать, что p_D и σ_{DA}, σ_{DB}, σ_{DC} определяются такой фазой D, которая удовлетворяет условиям равновесия с другими телами в отношении температуры и потенциалов. Эти величины поэтому можно найти по температуре и потенциалам данной системы с помощью фундаментальных уравнений для массы D и поверхностей D-A, D-B, D-C.

Рассмотрим сначала случай, когда натяжения, найденные таким образом, могут быть представлены, как на рис. 15, и p_D имеет значение, совместимое с равновесием некоторой малой массы, такой, какая рассматривалась выше. Из предыдущего обсуждения следует, что, когда объем v_D достаточно мал, фигуру $abcd$ можно рассматривать как прямолинейную, и ее углы полностью определяются ее натяжениями. Следовательно, отношения v_A, v_B, v_C, v

для достаточно малых значений v_D определяются одними натяжениями, и для удобства вычисления этих отношений мы можем предположить давления p_A, p_B, p_C равными, что делает фигуру $abcd$ абсолютной прямолинейной, а p_D — равным другим давлениям, так как предполагается, что эта величина имеет значение, необходимое для равновесия. Мы можем получить простое выражение для отношений v_A, v_B, v_C, v_D в виде функций от натяжений следующим образом. Обозначим через $[DBC]$, $[DCA]$,. . . площади треугольников, имеющих стороны, равные натяжениям поверхностей между соответствующими массами, тогда

$$v_A : v_B = \Delta bdc : \Delta adc = bc \sin bcd : ac \sin acd =$$
$$= \sin bac \sin bcd : \sin abc \sin acd = \sin \gamma\delta\beta \sin \delta\alpha\beta : \sin \gamma\delta\alpha \sin \delta\beta\alpha =$$
$$= \sin \gamma\delta\beta\delta\beta : \sin \gamma\delta\alpha\delta\alpha = \Delta\gamma\delta\beta : \Delta\gamma\delta\alpha = [DBC] : [DCA].$$

Следовательно,

$$v_A : v_B : v_C : v_D = [DBC] : [DCA] : [DAB] : [ABC], \tag{634}$$

где для $[ABC]$ можно написать выражение

$$\frac{1}{4}\sqrt{(\sigma_{AB} + \sigma_{BC} + \sigma_{CA})(\sigma_{AB} + \sigma_{BC} - \sigma_{CA})(\sigma_{BC} + \sigma_{CA} - \sigma_{AB})(\sigma_{CA} + \sigma_{AB} - \sigma_{BC})}$$

и аналогичные выражения для других символов, обозначая знаком $\sqrt{\ }$ положительный корень из стоящего под ним выражения, которое обязательно является положительным. Эти отношения справедливы в любом равновесном случае, когда натяжения удовлетворяют упомянутому условию, а v_D достаточно мал. Если теперь $p_A = p_B = p_C$, то p_D будет иметь то же значение, и согласно (627) мы получим $W_V = 0$, а согласно (633) $W_S = 0$. Но когда v_D очень мал, величина W_S полностью определяется натяжениями и объемом v_D. Поэтому всякий раз, когда натяжения удовлетворяют предполагаемому условию и v_D очень мал (независимо от того, равны ли p_A, p_B, p_C или нет), мы имеем

$$0 = W_S = W_V = p_D v_D - p_A v_A - p_B v_B - p_C v_C, \tag{635}$$

что вместе с (634) дает

$$p_D = \frac{[DBC]\, p_A + [DCA]\, p_B + [DAB]\, p_C}{[DBC] + [DCA] + [DAB]}. \tag{636}$$

Так как это единственное значение p_D, для которого возможно равновесие, если натяжения удовлетворяют принятому условию и значение v_D мало, то отсюда следует, что если p_D имеет меньшую величину, то линия соприкосновения жидкостей A, B, C устойчива по отношению к образованию жидкости D. Если p_D имеет бóльшую величину, чем (636), то такая линия, если она вообще может существовать, должна быть, по крайней мере практически, неустойчивой, т. е. если бы образовалась только очень малая масса жидкости D, то она стремилась бы увеличиться.

Рассмотрим теперь случай, когда натяжения новых поверхностей слишком малы, чтобы их можно было представить, как на рис. 15. Если давления и натяжения совместимы с равновесием для какого-либо очень малого значе-

ния v_D, то суммы углов каждого из криволинейных треугольников adb, bdc, cda будут меньше двух прямых, и линии ab, bc, ca будут выпуклыми в сторону массы D. Для заданных значений давлений и натяжений нетрудно определить величину v_D. Действительно, натяжения задают значения полной кривизны (в градусах) линий ab, bc, ca, а давления задают радиусы кривизны. Таким образом, эти линии полностью определены. Для того чтобы объем v_D был очень малым, очевидно, необходимо, чтобы p_D было меньше других давлений. Однако если натяжения новых поверхностей лишь незначительно меньше натяжений, которые можно представить, как па рис. 15, то v_D может быть совсем малым, если значение p_D лишь ненамного меньше, чем величина, заданная уравнением (636). В любом случае, в котором натяжения новых поверхностей слишком малы, чтобы их можно было представить, как на рис. 15, и v_D мало́, величина W_V является отрицательной, и равновесие массы D устойчиво. Кроме того, разность $W_S - W_V$, которая представляет собой работу, необходимую для образования массы D с ее поверхностями, замещающими другие массы и поверхности, будет отрицательной.

По поводу устойчивости линии, по которой соединяются поверхности A-B, B-C, C-A, когда натяжения новых поверхностей слишком малы для того, чтобы их можно было представить, как на рис. 15, мы прежде всего отметим следующее: если давления и натяжения таковы, чтобы сделать v_D умеренно малым, но не пренебрежимо малым (это имело бы место, если бы p_D было несколько меньше правой части (636) — причем в большей или меньшей степени в зависимости от того, насколько натяжения отличаются от тех, которые представлены на рис. 15), то равновесие такой линии (если она вообще способна существовать), по крайней мере практически, неустойчиво. Для бо́льших значений p_D (при тех же значениях других давлений и натяжений) справедливо то же самое. Для несколько меньших значений p_D масса образующейся фазы D будет столь мала, что ею можно пренебречь и считать поверхности A-B, B-C, C-A соединяющимися вдоль некоторой линии в состоянии устойчивого равновесия. Для еще меньших значений p_D также можно считать поверхности A-B, B-C, C-A способными соединяться, образуя состояние устойчивого равновесия. Можно отметить, что когда объем v_D, определенный нашими уравнениями, становится совершенно незначительным, то представление о малой массе D, имеющей свойства, выводимые из таких уравнений, перестает быть справедливым, так как вещество в окрестности линии соединения этих поверхностей разрыва должно быть в особом состоянии равновесия, не определяемом нашими уравнениями [70]. Но это обстоятельство не может

[70] См. примеч. на с. 286. Здесь можно добавить, что упомянутое там линейное натяжение может иметь отрицательное значение. Это имело бы место для кривой, которая считается линией соединения трех поверхностей разрыва, но где на самом деле существует и пребывает в устойчивом равновесии нить вещества, отличного по фазе от трех окружающих ее масс. Величина линейного натяжения для такой линии была бы приблизительно равна разности $W_S - W_V$ для действительно существующей нити (чтобы получить точное значение линейного натяжения, было бы необходимо добавить сумму линейных натяжений трех ребер нити). Как пример этого случая можно рассмотреть два мыльных пузыря, прилипших друг к другу. Читатель легко убедится, что при точном рассмотрении равновесия такого двойного пузыря мы должны ввести некоторое отрицательное натяжение вдоль линии пересечения трех поверхностей разрыва.

повлиять на правильность наших заключений относительно устойчивости рассматриваемой линии.

Остается рассмотреть случай, когда натяжения новых поверхностей слишком велики для того, чтобы их можно было представить так, как на рис. 15. Предположим, что они не очень далеко выходят за пределы, в которых возможно такое представление. Пусть давления таковы, что делают объем v_D умеренно малым (в случае равновесия), но не настолько малым, чтобы масса D, которой он соответствует, потеряла свойства массы вещества (это имело бы место, будь p_D несколько больше правой части (636), притом в большей или меньшей степени в зависимости от того, насколько отличаются натяжения от представленных на рис. 15). Тогда линия пересечения поверхностей A-B, B-C, C-A будет в устойчивом равновесии по отношению к образованию такой массы, как мы рассмотрели, поскольку разность $W_S - W_V$ будет положительной. То же справедливо и для меньших значений p_D. Для бо́льших значений p_D величина $W_S - W_V$, служащая мерой устойчивости по отношению к рассмотренным изменениям состояния, уменьшается. Согласно нашим уравнениям, при конечных значениях p_D она не обращается в нуль. Однако на эти уравнения нельзя полагаться за той границей, за которой масса D перестает обладать заметной величиной.

Но если натяжения таковы, как мы сейчас положили, то следует также рассмотреть возможное образование массы D внутри замкнутого объема, [на концах которого] в двух противоположных точках сходятся вместе поверхности D-A, D-B, D-C (и поверхности A-B, B-C, C-A). Если такая фигура находится в равновесии, то все шесть натяжений должны представляться шестью расстояниями четырех точек в пространстве (см. с. 285—287) — условие, которое, очевидно, согласуется со сделанным нами предположением. Если обозначить через w_V выигрыш работы при образовании массы D (такого размера и формы, чтобы она находилась в равновесии) на месте других масс и через w_S — работу, затраченную при образовании новых поверхностей вместо старых, то с помощью метода, аналогичного использованному на с. 290, нетрудно показать, что $w_S = {}^3/_2\, w_V$. Отсюда получаем $w_S - w_V = {}^1/_2\, w_V$. Эта величина, очевидно, положительна, если p_D превышает другие давления. Но она уменьшается с ростом p_D, как легко видеть из эквивалентного выражения для нее ${}^1/_3\, w_S$. Следовательно, линия пересечения поверхностей разрыва A-B, B-C, C-A устойчива для величин p_D, бо́льших, чем другие давления (и поэтому для всех значений p_D), до тех пор, пока наш метод можно считать точным, т. е. до тех пор, пока масса D, которая находилась бы в равновесии, имеет достаточные размеры.

В некоторых случаях, когда натяжения новых поверхностей намного больше тех, которые можно представить, как на рис. 15, выводы, содержащиеся в двух последних абзацах, становятся несправедливыми. Это те случаи, когда шесть натяжений нельзя представить сторонами тетраэдра. Нет необходимости обсуждать эти случаи, которые отличаются друг от друга в зависимости от формы, которую могла бы принять масса D при своем образовании, так как очевидно, что все эти случаи не могут представлять никакого исключения из полученных нами результатов. Действительно, увеличение значений σ_{DA}, σ_{DB}, σ_{DC} не может способствовать образованию D и, следова-

тельно, не может нарушить устойчивость рассматриваемой линии, когда она вытекает из наших уравнений. Увеличение этих натяжений не может также заметно повлиять на тот факт, что доказанная таким образом устойчивость может и не реализовываться, когда p_D значительно превышает другие давления, так как априорное доказательство устойчивости любой из поверхностей *A-B*, *B-C*, *C-A*, взятых по отдельности, подчиняется упомянутому ограничению (см. с. 261—262).

Условие устойчивости жидкостей по отношению к образованию новой фазы у точки, где сходятся вершины четырех различных масс

Пусть четыре различные жидкие массы *A*, *B*, *C*, *D* соприкасаются около некоторой точки так, что образуются шесть поверхностей разрыва *A-B*, *B-C*, *C-A*, *D-A*, *D-B*, *D-C*, которые соединяются по четырем линиям *A-B-C*, *B-C-D*, *C-D-A*, *D-A-B*, причем эти линии сходятся в точке вершины. Предположим, что система в других отношениях устойчива, и рассмотрим условия устойчивости вершины по отношению к возможному образованию отличной от других жидкой массы *E*.

Если система может находиться в равновесии, когда общая точка в вершине заменена массой *E*, с которой граничат четыре массы *A*, *B*, *C*, *D*, усеченные у своих вершин, то очевидно, что *E* будет иметь четыре вершины, в каждой из которых соприкасаются шесть поверхностей разрыва. (Например, в одной из вершин будут соприкасаться поверхности, образованные *A*, *B*, *C* и *E*.) Натяжения в каждом наборе из шести поверхностей (подобно набору из шести поверхностей, образованных *A*, *B*, *C* и *D*) должны поэтому быть такими, что их можно представить шестью ребрами тетраэдра. Если натяжения не удовлетворяют этим соотношениям, то не существует никакого специального условия устойчивости для точки, около которой сходятся *A*, *B*, *C* и *D*, так как если бы масса *E* и образовалась, то она распределилась бы вдоль некоторых из линий или поверхностей, которые сходятся в вершине, а поэтому достаточно рассмотреть устойчивость этих линий и поверхностей. Мы будем предполагать, что упомянутые соотношения удовлетворяются.

Обозначим через W_V выигрыш в работе при образовании массы *E* (таких размеров и формы, которые нужны для равновесия) на месте исчезающих частей других масс, а через W_S — работу, затраченную на образование новых поверхностей вместо старых. Тогда с помощью метода, аналогичного использованному на с. 290, можно легко показать, что

$$W_S = \frac{3}{2} W_V, \tag{637}$$

откуда

$$W_S - W_V = \frac{1}{2} W_V, \tag{638}$$

а также, что при малом объеме *E* равновесие массы *E* будет устойчивым или неустойчивым в зависимости от того, отрицательны ли W_S и W_V или положительны.

Критическим соотношением для поверхностных натяжений является соотношение, обеспечивающее возможность равновесия системы из пяти масс A, B, C, D, E, когда все поверхности плоские. Десять натяжений можно тогда представить по величине и направлению десятью расстояниями между пятью точками в пространстве α, β, γ, δ, ε; например натяжение поверхности A-B и направление соответствующей нормали — линией $\alpha\beta$ и т. д. Точка ε будет лежать внутри тетраэдра, образуемого другими точками. Если обозначить через v_E объем массы E и через v_A, v_B, v_C, v_D — объемы частей других масс, которые исчезли, чтобы освободить место для E, то мы, очевидно, имеем

$$W_V = p_E v_E - p_A v_A - p_B v_B - p_C v_C - p_D v_D. \tag{639}$$

Отсюда, когда все поверхности плоские, $W_V = 0$ и $W_S = 0$. Итак, равновесие всегда возможно для заданного малого значения v_E и при любых заданных значениях натяжений и давлений p_A, p_B, p_C, p_D. Если натяжения удовлетворяют критическому соотношению, то при $p_A = p_B = p_C = p_D$ будет $W_S = 0$. Но когда объем v_E является малым и постоянным, величина W_S не должна зависеть от p_A, p_B, p_C, p_D, так как углы между поверхностями определяются натяжениями и их кривизной можно пренебречь. Следовательно, если удовлетворяется критическое соотношение и объем v_E мал, то $W_S = 0$ и $W_V = 0$. Это дает

$$p_E = \frac{v_A p_A + v_B p_B + v_C p_C + v_D p_D}{v_E}. \tag{640}$$

Вычисляя отношения объемов v_A, v_B, v_C, v_D, v_E, мы можем принять все поверхности плоскими. Тогда E будет иметь форму тетраэдра, вершины которого можно назвать a, b, c, d (каждая вершина именуется по массе, которой здесь нет), а v_A, v_B, v_C, v_D будут объемами тетраэдров, на которые можно разбить тетраэдр E плоскостями, проходящими через его ребра и внутреннюю точку e. Объемы этих тетраэдров пропорциональны объемам пяти тетраэдров фигуры $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$. Это легко видеть, если мы вспомним, что линия ab является общей для поверхностей C-D, D-E, E-C и поэтому перпендикулярна поверхности, проведенной через линии $\gamma\delta$, $\delta\varepsilon$, $\varepsilon\gamma$, т. е. поверхности $\gamma\delta\varepsilon$, и точно так же в других случаях (надо отметить, что буквы γ, δ и ε относятся к величинам другого рода, чем a и b), а также вспомним, что поверхность abc есть поверхность D-E и поэтому перпендикулярна к $\delta\varepsilon$, . . . Обозначим через $\mathrm{tetr}\, abcd$, Δabc, ... объем указанного тетраэдра или площадь треугольника, через $\sin(ab, bc)$, $\sin(abc, dbc)$, $\sin(abc, ad)$, . . . синусы углов, образованных означенными линиями и поверхностями, и через $[BCDE]$, $[CDEA]$ объемы тетраэдров, имеющих ребра, равные натяжениям поверхностей между указанными массами. Так как объем тетраэдра можно выразить либо через $^1/_3$ произведения площади одной грани, ребра, идущего к противоположной вершине, и синуса угла между ними, либо через $^2/_3$ произведения площадей двух граней, деленного на длину общего ребра и умноженного на синус угла между ними, то

$$v_A : v_B = \mathrm{tetr}\, bcde : \mathrm{tetr}\, acde = bc \sin(bc, cde) : ac \sin(ac, cde) =$$
$$= \sin(ba, ac) \sin(bc, cde) : \sin(ab, bc) \sin(ac, cde) =$$

$$= \sin(\gamma\delta\varepsilon, \beta\delta\varepsilon)\sin(\alpha\delta\varepsilon, \alpha\beta) : \sin(\gamma\delta\varepsilon, \alpha\delta\varepsilon)\sin(\beta\delta\varepsilon, \alpha\beta) =$$

$$= \frac{\text{tetr}\,\gamma\beta\delta\varepsilon}{\Delta\beta\delta\varepsilon}\frac{\text{tetr}\,\beta\alpha\delta\varepsilon}{\Delta\alpha\delta\varepsilon} : \frac{\text{tetr}\,\gamma\alpha\delta\varepsilon}{\Delta\alpha\beta\varepsilon}\frac{\text{tetr}\,\alpha\beta\delta\varepsilon}{\Delta\beta\delta\varepsilon} =$$

$$= \text{tetr}\,\gamma\beta\delta\varepsilon : \text{tetr}\,\gamma\alpha\delta\varepsilon = [BCDE] : [CDEA].$$

Следовательно,

$$v_A : v_B : v_C : v_D = [BCDE] : [CDEA] : [DEAB] : [EABC], \quad (641)$$

и (640) можно записать в виде

$$p_E = \frac{[BCDE]_{p_A} + [CDEA]_{p_B} + [DEAB]_{p_C} + [EABC]_{p_D}}{[BCDE] + [CDEA] + [DEAB] + [EABC]}. \quad (642)$$

Если значение p_E меньше этой величины при натяжениях, удовлетворяющих критическому соотношению, то точка, где сходятся вершины масс A, B, C, D, устойчива по отношению к образованию массы рода E. Но если значение p_E больше этой величины, то либо массы A, B, C, D не могут сходиться в какой-либо одной точке в равновесии, либо равновесие будет, по крайней мере практически, неустойчивым.

Если натяжения новых поверхностей слишком малы для того, чтобы удовлетворить критическому соотношению с другими натяжениями, то эти поверхности будут выпуклыми в сторону массы E. Если их натяжения слишком велики для этого соотношения, то поверхности будут вогнуты в сторону E. В первом из этих случаев W_V отрицательно и равновесие пяти масс A, B, C, D, E устойчиво, а равновесие четырех масс A, B, C, D, сходящихся в точке, невозможно или по крайней мере практически неустойчиво. Но этот вывод подчинен следующему ограничению: если p_E достаточно мало, то образующаяся масса E будет малой настолько, что ею можно пренебречь. Эта ситуация будет иметь место только тогда, когда p_E меньше — обычно значительно меньше,— чем правая часть (642). Во втором случае равновесие пяти масс A, B, C, D, E будет неустойчивым, а равновесие четырех масс A, B, C, D — устойчивым, если только объем v_E (вычисленный для случая пяти масс) не слишком мал. Последняя ситуация имеет место, когда p_E больше — обычно значительно больше,— чем правая часть (642).

Жидкие пленки [59]

В тех случаях, когда некая жидкость существует в виде тонкой пленки между другими жидкостями, значительное отличие в ее протяженности в различных направлениях порождает некоторые специфические свойства, даже если ее толщина достаточна для того, чтобы внутри самой себя пленка обладала свойствами вещества в массе. Широкое распространение таких пленок и замечательные свойства, которые они проявляют, дают им право на специальное рассмотрение. Для определенности будем предполагать, что пленка является жидкой, а смежные с ней тела газообразны. Читатель убедится, что общий характер наших результатов не зависит от этого предположения.

Представим себе, что пленка разделена поверхностями, перпендикулярными к ее сторонам, на малые участки, все размеры которых того же порядка величины, что и толщина пленки. Назовем эти участки *элементами пленки.* Очевидно, что для достижения достаточной степени равновесия между различными частями любого такого элемента и непосредственно примыкающими к нему другими [газообразными] массами, вообще говоря, потребуется гораздо меньше времени, чем для достижения равновесия между всеми различными элементами пленки. В соответствии с этим в течение некоторого интервала времени, начинающегося вскоре после образования пленки, можно считать, что отдельные ее элементы удовлетворяют условиям внутреннего равновесия и равновесия со смежными газами, но не могут удовлетворять всем условиям равновесия друг с другом. Характерные свойства такой пленки проявляются наиболее удивительным и отчетливым образом именно тогда, когда изменения состояния, связанные с этим отсутствием полного равновесия, происходят так медленно, что кажется, будто пленка находится в покое, если не считать того, что она приспосабливается к любым изменениям внешних условий, которым она подчинена.

Рассмотрим поэтому свойства, которыми будет обладать пленка достаточно толстая, чтобы ее внутреннее содержимое обладало свойствами вещества в массе, вследствие почти полного равновесия всех ее элементов по отдельности, если содержащееся в каждом элементе вещество считается неизменным, за исключением некоторых веществ, которые являются компонентами примыкающих газовых масс и имеют потенциалы, определяемые этими массами газа. Пленка, точно удовлетворяющая этим условиям, может быть неким исключением, но обсуждение этого несколько идеализированного случая позволяет понять главные законы, определяющие общее поведение жидких пленок.

Рассмотрим сначала свойства, которыми обладает каждый элемент пленки при указанных условиях. Предположим, что элемент растягивают, в то время как температура и потенциалы, определяемые смежными газовыми массами, остаются неизменными. Если пленка не содержит никаких компонентов, за исключением тех, потенциалы которых поддерживаются постоянными, то не будет происходить никаких изменений натяжения ее поверхностей. То же самое будет справедливо, если пленка содержит только один компонент, потенциал которого не поддерживается постоянным [извне], при условии, что этот компонент находится не только на поверхности пленки, но и внутри нее. Если считать, что толщина пленки определяется *разделяющими поверхностями*, которые обращают поверхностную плотность этого компонента в нуль, то толщина пленки будет изменяться обратно пропорционально площади элемента поверхности, но никаких изменений в природе или натяжении поверхностей при этом не произойдет. Если, однако, единственный компонент, потенциал которого не поддерживается постоянным, находится только на поверхностях пленки, то растяжение элемента будет вызывать, вообще говоря, уменьшение потенциала этого компонента и увеличение натяжения. Это определенно будет иметь место в тех случаях, когда компонент обнаруживает стремление распределиться по пленке с постоянной поверхностной плотностью.

Если пленка содержит два или более компонентов, потенциалы которых

не поддерживаются постоянными через воздействие смежных газовых масс, то эти компоненты, вообще говоря, не будут существовать в одинаковой пропорции внутри пленки и на ее поверхности, но те компоненты, которые приводят к уменьшению натяжения, будут присутствовать на поверхностях в большей пропорции. Если пленка растягивается, то этих веществ будет недостаточно для сохранения той же объемной и поверхностной плотностей, как и раньше, и эта нехватка вызовет некоторое увеличение натяжения. Величина *упругости пленки* (т. е. бесконечно малое увеличение общего натяжения ее поверхностей, деленное на бесконечно малое увеличение площади единицы поверхности) может быть вычислена из величин, характеризующих природу пленки, если известны фундаментальные уравнения внутренней массы, смежных газовых масс и обеих поверхностей разрыва. Мы можем проиллюстрировать это простым примером.

Предположим, что обе поверхности плоской пленки совершенно одинаковы, что смежные газовые массы тождественны по фазе и что они определяют потенциалы всех компонентов пленки, за исключением двух. Назовем эти компоненты S_1 и S_2, и пусть последний из них присутствует в большей пропорции на поверхности, чем внутри пленки. Обозначим через γ_1 и γ_2 плотности этих компонентов внутри пленки, через λ — толщину пленки, определенную такими разделяющими поверхностями, которые обращают в нуль поверхностную плотность компонента S_1 (см. с. 235), через $\Gamma_{2(1)}$ — поверхностную плотность другого компонента, определенную теми же поверхностями, через σ и s — натяжение и площадь одной из этих поверхностей и через E — упругость пленки в растянутом состоянии, предполагая, что полные количества S_1 и S_2 в растягиваемой части пленки неизменны так же, как и температура и потенциалы других компонентов. Из определения E имеем [60]

$$2d\sigma = E\frac{ds}{s}, \tag{643}$$

а из условий растяжения пленки

$$\frac{ds}{s} = -\frac{d(\lambda\gamma_1)}{\lambda\gamma_1} = -\frac{d(\lambda\gamma_2 + 2\Gamma_{2(1)})}{\lambda\gamma_2 + 2\Gamma_{2(1)}}. \tag{644}$$

Следовательно, мы получаем

$$\lambda\gamma_1\frac{ds}{s} = -\gamma_1\,d\lambda - \lambda\,d\gamma_1,$$

$$(\lambda\gamma_2 + 2\Gamma_{2(1)})\frac{ds}{s} = -\gamma_2\,d\lambda - \lambda\,d\gamma_2 - 2d\Gamma_{2(1)}$$

и, исключая $d\lambda$,

$$2\gamma_1\Gamma_{2(1)}\frac{ds}{s} = -\lambda\gamma_1\,d\gamma_2 + \lambda\gamma_2\,d\gamma_1 - 2\gamma_1\,d\Gamma_{2(1)}. \tag{645}$$

Если положить

$$r = \gamma_2/\gamma_1, \tag{646}$$

то получим

$$dr = (\gamma_1 d\gamma_2 - \gamma_2 d\gamma_1)/\gamma_1^2 \tag{647}$$

и

$$2\Gamma_{2(1)}\frac{ds}{s} = -\lambda\gamma_1\,dr - 2d\Gamma_{2(1)}. \qquad (648)$$

С помощью этого уравнения можно исключить ds из (643). Мы можем также исключить $d\sigma$, используя необходимое соотношение (см. (514))

$$d\sigma = -\Gamma_{2(1)}\,d\mu_2;$$

это даст

$$4\Gamma^2_{2(1)}\,d\mu_2 = E(\lambda\gamma_1\,dr + 2d\Gamma_{2(1)}), \qquad (649)$$

или

$$\frac{4\Gamma^2_{2(1)}}{E} = \lambda\gamma_1\frac{\partial r}{\partial\mu_2} + 2\frac{\partial\Gamma_{2(1)}}{\partial\mu_2}, \qquad (650)$$

где производные берутся при условии, что температура и все потенциалы, за исключением μ_1 и μ_2, постоянны и что давление внутри пленки должно оставаться равным давлению в смежных газовых массах. Последнее условие можно выразить уравнением

$$(\gamma_1 - \gamma_1')\,d\mu_1 + (\gamma_2 - \gamma_2')\,d\mu_2 = 0, \qquad (651)$$

в котором γ_1' и γ_2' обозначают плотности S_1 и S_2 в смежных газовых массах (см. (98)). Если натяжения поверхностей пленки и давления внутри нее и в соприкасающихся с ней газовых массах известны как функции температуры и потенциалов, то уравнение (650) определяет величину E как функцию тех же переменных вместе с λ.

Если обозначить через G_1 и G_2 полные количества S_1 и S_2 на единицу площади пленки, то будем иметь

$$G_1 = \lambda\gamma_1, \qquad (652)$$

$$G_2 = \lambda\gamma_2 + 2\Gamma_{2(1)}. \qquad (653)$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial G_2}{\partial\mu_2}\right)_{G_1} = \lambda\gamma_1\frac{\partial r}{\partial\mu_2} + 2\frac{\partial\Gamma_{2(1)}}{\partial\mu_2}, \qquad (654)$$

где производные в правой части уравнения надо определить так же, как в (650), а производная в левой части берется при дополнительном условии, что G_1 постоянно. Поэтому

$$\frac{4\Gamma^2_{2(1)}}{E} = \left(\frac{\partial G_2}{\partial\mu_2}\right)_{G_1}$$

и

$$E = 4\Gamma^2_{2(1)}\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial G_2}\right)_{G_1}. \qquad (655)$$

Последняя производная вычисляется при том же условии, что и в предыдущем уравнении. Надо отметить, что величина E в обычном случае будет положительна.

Эти уравнения определяют упругость любого элемента пленки, когда тем-

пература и потенциалы веществ, находящихся в примыкающих газовых массах, предполагаются постоянными, а потенциалы других компонентов μ_1 и μ_2 имели время выравняться по всему рассматриваемому элементу. Увеличение натяжения непосредственно вслед за быстрым растяжением будет больше даваемого этими уравнениями.

На существование этой упругости, которая была выведена здесь из рассуждений a priori, ясно указывают явления, которые наблюдаются в жидкой пленке. Однако упругость нельзя выявить простым сравнением натяжений пленок разной толщины, даже если они образованы из одной и той же жидкости, ибо разница их толщин не обязательно приводит к разнице натяжений. Если фазы внутри пленок, а также вне их одинаковы и одинаковы также поверхности пленок, то натяжения не будут отличаться. Не будет изменяться также натяжение одной и той же пленки, если с течением времени удаляется некоторая ее внутренняя часть, не оказывая влияния на поверхности. В случае уменьшения толщины пленки путем испарения натяжение может либо увеличиваться, либо уменьшаться (испарение вещества S_1 в рассмотренном перед этим случае уменьшило бы натяжение). Но можно легко показать, что растяжение увеличивает натяжение пленки, а сжатие уменьшает его. Если плоская пленка удерживается в вертикальном положении, то натяжение верхних ее участков должно быть, очевидно, больше, чем натяжение нижних. Натяжение в каждой части пленки можно выравнять, приведя ее в горизонтальное положение. Вернув ее в прежнее положение, можно восстановить первоначальные натяжения или примерно такие же. Очевидно, что один и тот же элемент пленки способен выдерживать сильно отличающиеся натяжения. Это не всегда можно приписать вязкости пленки, ибо во многих случаях, если удерживать пленку приблизительно горизонтально и приподнимать то одну ее сторону, то другую, наиболее легкие составляющие пленки будут быстро переходить с одной стороны на другую, проявляя таким образом весьма удивительную подвижность в пленке. Разность натяжений, вызывающая эти быстрые движения, составляет только очень малую долю разности натяжений в верхнем и нижнем участках пленки, когда она удерживается в вертикальном положении.

Пытаясь объяснить способность некоторого элемента пленки выдержать увеличение натяжения благодаря вязкости, необходимо предположить, что вязкость оказывает некоторое сопротивление деформации пленки, при которой поверхность пленки расширяется, а ее толщина уменьшается, причем это сопротивление чрезвычайно велико по сравнению с сопротивлением, оказываемым такой деформации, при которой пленка расширяется в направлении одной касательной и сжимается в направлении другой, тогда как ее толщина и площадь ее поверхности остаются неизменными. Это нельзя считать полноценным физическим объяснением, хотя подобные явления в известной степени напоминают такие, которые вызывались бы одной вязкостью (см. с. 273). Единственное естественное объяснение этих явлений заключается в том, что растяжение элемента пленки, которое является непосредственным результатом увеличения внешней силы, приложенной к ее периметру, вызывает увеличение ее натяжения, благодаря чему она приходит в полное равновесие с внешними силами.

Явления, на которые мы ссылаемся, видны при самых поверхностных наблюдениях. В следующем опыте, описанном Плато [71], было продемонстрировано возросшее натяжение в пленке, которая сокращалась после предшествующего растяжения. Тепло от пальца, поднесенного близко к пузырю из мыльной воды с глицерином, достаточно тонкому, чтобы выглядеть окрашенным, вызывает появление пятна, указывающего на уменьшение толщины. Если палец убрать, то пятно приобретает первоначальную окраску. Это свидетельствует о сжатии, которому препятствовала бы всякая вязкость пленки и которое может быть вызвано только избытком натяжения в растянутой части пленки при возвращении к первоначальной температуре этой части.

До сих пор мы предполагали, что пленка достаточно толстая для того, чтобы ее внутренняя часть имела свойства вещества в массе. Поэтому свойства пленки полностью определяются свойствами трех фаз и двух поверхностей разрыва. Отсюда мы можем также определить, по крайней мере частично, свойства пленки на той границе, на которой ее внутренняя часть теряет свойства вещества в массе. Упругость пленки, возрастающая с уменьшением ее толщины, не может, конечно, обратиться в нуль на этой границе, так что пленка не может стать неустойчивой по отношению к растяжению и сжатию ее элементов непосредственно после перехода через эту границу.

Однако возможно, что возникнет неустойчивость определенного типа, которую можно здесь отметить, хотя она связана с такими изменениями, при которых не выполняется условие постоянства количеств различных компонентов в элементе пленки. По отношению к изменениям в распределении компонентов пленки она будет, вообще говоря, устойчивой, если ее внутренняя часть обладает свойствами вещества в массе. Исключение могут составлять только изменения, влияющие на толщину пленки без изменения фазы или природы поверхностей. По отношению к этим изменениям, которые могут быть вызваны потоками жидкости внутри пленки, равновесие является безразличным. Но когда внутренняя часть пленки теряет свойства вещества в массе, следует предположить, что обычно равновесие становится неустойчивым в этом отношении. Действительно, совершенно невероятно, чтобы такое изменение условий не сказывалось на безразличном равновесии, а так как пленка определенно становится неустойчивой при достаточном уменьшении ее толщины, то совершенно естественно предположить, что первое воздействие уменьшения толщины будет направлено скорее в сторону неустойчивости, чем устойчивости. (Здесь рассматриваются жидкие пленки между газовыми массами. В некоторых других случаях более естественным было бы обратное предположение, как, например, для пленки воды между ртутью и воздухом, которая при достаточном уменьшении толщины стала бы, конечно, устойчивой.)

Вернемся теперь к нашим прежним допущениям, что пленка достаточно толста для того, чтобы ее внутренняя часть имела свойства вещества в массе, и вещество в каждом элементе неизменно, за исключением тех веществ, по-

[71] *Plateau J.* Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires, 1873, v. 1, p. 294.

тенциалы которых определяются смежными газовами массами. Рассмотрим, какие условия необходимы для равновесия в этом случае.

Вследствие предположения о равновесии отдельных элементов такой пленки ее можно рассматривать как простую поверхность разрыва между смежными газовыми массами (которые могут быть одинаковыми или различными) всякий раз, когда ее радиусы кривизны очень велики по сравнению с ее толщиной — условие, которое мы всегда будем считать выполненным. По отношению к рассматриваемой с этой точки зрения пленке механические условия равновесия всегда будут выполняться или почти выполняться, как только достигается состояние почти полного покоя. Исключение составляют те случаи, когда пленка проявляет значительную вязкость. Другими словами, соотношения (613) — (615) будут справедливыми, если под σ мы понимаем натяжение пленки, рассматриваемой как простая поверхность разрыва (это эквивалентно сумме натяжений обеих поверхностей пленки), и под Γ — ее массу на единицу площади, за вычетом массы газа, который занимал бы тот же самый объем, если бы пленка была удалена и газы соприкасались по ее поверхности натяжения. Эта *поверхность натяжения пленки*, очевидно, делит расстояние между поверхностями натяжения обеих поверхностей пленки, взятых по отдельности, в отношении, обратно пропорциональном их натяжениям. Для практических целей Γ можно рассматривать просто как массу пленки на единицу площади. Надо отметить, что членами в (613) и (614), содержащими Γ, нельзя пренебрегать, используя эти уравнения в настоящем случае.

Однако механические условия равновесия для пленки, рассматриваемой как примерно гомогенная масса в форме тонкого слоя, ограниченного двумя поверхностями разрыва, не обязательно удовлетворяются, когда пленка находится в состоянии видимого покоя. Действительно, эти условия не могут выполняться (всюду, где сила тяготения имеет заметную величину), если пленка не горизонтальная. Ведь давление внутри пленки не может одновременно удовлетворять условию (612), которое требует, чтобы оно быстро изменялось с высокой z, и условию (613), примененному по отдельности к разным поверхностям, которое делает его неким средним между давлениями в смежных газовых массах. Эти условия нельзя вывести также и из общего условия механического равновесия (606) или (611), не предполагая, что внутренняя часть пленки может свободно перемещаться независимо от поверхностей, но это противоречит тому, что мы уже предположили.

Кроме того, потенциалы различных компонентов пленки не будут, вообще говоря, удовлетворять условиям (617) и не могут им удовлетворять (когда температура всюду одинакова), если пленка не горизонтальна. Действительно, если бы эти условия выполнялись, то уравнение (612) получилось бы как следствие (см. с. 282).

Можно отметить здесь, что такая пленка, какую мы рассматриваем, не может составлять какого-либо исключения из основных законов, указанных на с. 282,— что если поверхность разрыва, удовлетворяющая условиям механического равновесия, имеет только один компонент, не находящийся в смежных массах, а эти массы удовлетворяют всем условиям равновесия, то потенциал упомянутого компонента должен удовлетворять за-

кону, выраженному формулами (617), как следствие условия механического равновесия (614). Поскольку, как мы уже видели, невозможно, чтобы в жидкой негоризонтальной пленке все потенциалы подчинялись бы (617), если температура однородна, то отсюда следует, что если жидкая пленка обнаруживает какую бы то ни было устойчивость, не являющуюся следствием ни вязкости, ни горизонтального положения, ни разности температур, то пленка должна иметь более чем один компонент, потенциал которого не определяется смежными газовыми массами согласно (617).

Трудности количественного экспериментального подтверждения описанных свойств были бы очень велики даже в тех случаях, когда условия, о которых мы говорили, были бы полностью выполнены. Однако общий эффект любого отклонения от этих условий нетрудно заметить, и если такое отклонение принято во внимание, то мы увидим, что общее поведение жидких пленок согласуется с требованиями теории.

Образование жидкой пленки происходит наиболее симметрично, когда пузырек воздуха поднимается на поверхность массы жидкости. Движение жидкости, когда ее заместил пузырек, очевидно, таково, что растягивает обе поверхности, по которым жидкость граничит с воздухом, в том месте, где эти поверхности приближаются друг к другу. Это приводит к увеличению натяжения, которое стремится сдержать растяжение поверхностей. Величина этого эффекта изменяется в зависимости от свойств жидкостей. Предположим, что жидкость содержит один или более компонентов, которые хотя и составляют лишь очень малую часть ее массы, но сильно уменьшают ее натяжение. Такие компоненты будут в избытке находиться на поверхностях жидкости. В этом случае противодействие растяжению поверхностей будет значительным, и в то время, когда пузырек воздуха поднимается над общим уровнем жидкости, движение последней будет состоять главным образом в том, что она будет вытекать из пространства между обеими поверхностями. Но с уменьшением толщины слоя до толщины пленки вытекание жидкости будет сильно замедляться ее вязкостью, и влияние растяжения поверхностей на рост их натяжения будет усиливаться и стабилизироваться по мере того, как уменьшается количество жидкости, из которой берутся вещества, идущие на образование увеличивающихся поверхностей.

Мы можем дать грубую оценку количества движения, возможного *для внутренней части* жидкой пленки по отношению к ее внешней части, вычислив сток воды между параллельными вертикальными плоскостями, около которых движение воды замедляется до нуля. Если воспользоваться коэффициентом вязкости, определенным Гельмгольцем и Пиотровским [72], то мы получим

$$V = 581\, D^2, \qquad (656)$$

где V обозначает среднюю скорость воды (т. е. ту скорость, с которой вода должна была бы двигаться равномерно по всему пространству между задан-

[72] *Helmholtz H., Piotrowski G.*— Sitzungsber. Wien. Akad. (math.-naturwiss. Classe), 1860, 40, S. 607. Формула (656) и коэффициент 8/3, который надо ввести в формулу Пуазейля, чтобы приспособить ее к течению между плоскими поверхностями, были получены с помощью общих уравнений движения вязкой жидкости, как это сделано в упомянутом мемуаре.

ными плоскостями, чтобы расход воды был таким же, как при истинных переменных скоростях), выраженную в миллиметрах в секунду, а D обозначает расстояние в миллиметрах между заданными плоскостями. Это расстояние предполагается очень малым по сравнению с другими размерами плоскостей. Выражение (656) справедливо при температуре 24,5° С. Для той же температуры опыты Пуазейля [73] дают

$$V = 337\, D^2$$

для стока воды в длинных капиллярных трубках, что эквивалентно

$$V = 899\, D^2 \qquad (657)$$

для стока воды между параллельными плоскостями. Численный коэффициент в этом уравнении значительно отличается от коэффициента в (656), который выведен на основании опытов совсем другого рода, но во всяком случае мы можем заключить, что в пленке жидкости, вязкость и удельный вес которой не очень отличаются от соответствующих значений для воды при упомянутой температуре, средняя скорость внутренних частей относительно поверхностей не будет, вероятно, превышать $1000\, D^2$. Это дает скорость в 0,1 мм в секунду для толщины в 0,01 мм; 0,06 мм *в минуту* для толщины в 0,001 мм (которая соответствует красному цвету пятого порядка в пленке воды) и 0,036 мм *в час* для толщины в 0,0001 мм (которая соответствует белому цвету первого порядка). Такой внутренний поток, очевидно, не противоречит большой устойчивости пленки, особенно в тех случаях, когда пленка может пребывать в состоянии с наименьшей толщиной. С другой стороны, приведенные выше уравнения дают столь большую величину V для толщин от 1 до 0,1 мм, что пленка, очевидно, может образоваться без перемещения вверх сколько-нибудь значительной массы жидкости, и такие большие толщины могут существовать лишь мгновения.

Несложное рассуждение показывает, что совершенно такую же природу имеет явление образования пленки каким угодно другим путем, например когда кольцо или горлышко сосуда погружается в жидкость и затем вынимается из нее. Если на конце трубки образовалась пленка, ее можно иногда растянуть так, что образуется большой пузырь. Так как упругость (т. е. увеличение натяжения с растяжением) больше в более тонких частях, то более толстые части будут растягиваться в наибольшей степени, и результатом этого процесса (отвлекаясь от изменений, вызванных тяготением) будет уменьшение отношения наибольшей толщины пленки к наименьшей. Во время этого растяжения, так же как и в другие моменты, повышение упругости, обусловленное несовершенной передачей тепла и т. д., будет предохранять пузырь от разрыва под действием толчков воздуха или трубки. Если поместить пузырь на подходящую подставку, то условие (613) реализуется почти мгновенно. Затем пузырь будет стремиться перестроиться в соответствии с условием (614), для чего более легкие составляющие будут подниматься в его верхнюю часть с большей или меньшей скоростью соответственно вязкости пленки. Получающаяся в результате разница толщин между

[73] Там же, с. 653 или *Poiseuille J.*— Mém. Savants Étrang., 1846, 9, p. 532.

верхней и нижней частями пузыря обусловлена отчасти бóльшим натяжением, которому подвергаются верхние части, а отчасти — различием в веществе, из которого они состоят. Если пленка имеет только два компонента, потенциалы которых не определяются смежной атмосферой, то можно очень просто выразить законы, управляющие размещением элементов пленки. Если назвать эти компоненты S_1 и S_2, обозначая последней буквой (как и на с. 299) тот компонент, который присутствует на поверхности в избытке, то элемент пленки будет стремиться расположиться на равной, большей или меньшей высоте по сравнению с другим элементом в зависимости от того, является ли отношение количества компонента S_2 к количеству S_1 в первом элементе равным, бóльшим или меньшим, чем во втором.

Если, однако, образовавшаяся пленка удовлетворяет обоим условиям, (613) и (614), причем ее толщина достаточна для того, чтобы ее внутренняя часть обладала свойствами вещества в массе, то как бы ни была велика ее вязкость, в этой внутренней части, если она действительно жидкая, попрежнему будет наблюдаться медленное течение, которое мы уже описали. Однако представляется вероятным, что часто этот процесс полностью останавливается из-за желатиноподобной консистенции рассматриваемой массы, в силу чего эта масса хотя и ведет себя практически как жидкость по отношению к обычным напряжениям, но может проявлять свойства твердого тела по отношению к таким весьма малым напряжениям, которые вызываются силой тяжести внутри очень тонкой пленки, удовлетворяющей условиям (613) и (614).

Хотя это и может иметь место, все же имеется другая причина, которая часто в большей степени способна вызвать изменения в пленке, чем действие тяготения на ее внутренние части, когда приближенно выполняются только что упомянутые условия. Это будет видно, если рассмотреть край, где заканчивается пленка. У такого края мы обычно обнаруживаем жидкую массу, непрерывную по фазе с внутренней частью пленки. Эта масса ограничена вогнутыми поверхностями, и давление в ней поэтому меньше, чем внутри пленки. Поэтому жидкая масса оказывает сильное всасывающее действие на внутреннюю часть пленки, благодаря чему толщина пленки быстро уменьшается. Этот эффект лучше всего виден, когда пленка, образованная на кольце, приведена в вертикальное положение. Если пленка не является очень вязкой, то уменьшение ее толщины вблизи края вызывает на каждой стороне быстрый поток вверх, тогда как ее центральная часть медленно опускается. Точно так же в нижней части пленки, где край почти горизонтален, участки, становящиеся более тонкими, выходят из положения неустойчивого равновесия под более тяжелыми участками и переходят вверх, пересекая центральную часть пленки, пока не найдут положения устойчивого равновесия. Благодаря этим процессам, толщина всей пленки быстро уменьшается.

Возникновение энергии всасывания, производящей эти эффекты, можно понять из следующих рассуждений. Давление в тонкой жидкой массе, которая окружает пленку, является, разумеется, переменным. Оно больше в нижних частях, чем в верхних, но везде оно меньше атмосферного. Возьмем точку, где давление меньше атмосферного на некоторую величину, представляемую столбом жидкости высотой в один сантиметр. (Встречаются,

по-видимому, и много бо́льшие разности давлений.) В точке внутри пленки, вблизи поверхности, давление равно атмосферному. Если бы разность давлений в этих двух точках распределялась равномерно по расстоянию в один сантиметр, то сила этого действия была бы точно равна силе тяжести. Но так как давление может изменяться очень резко (на расстояниях в малую долю миллиметра), то его действие, вызывающее поток в ограниченном пространстве, должно быть чрезвычайно велико по сравнению с влиянием тяготения.

Так как только что описанный процесс связан со стеканием жидкости в массу, окружающую пленку, то его можно рассматривать как еще один пример стремления внутренней части пленки опуститься вниз. Имеется третий путь, которым может происходить такой сток, если главный компонент внутренней части пленки является летучим, а именно: через воздух. Так, в случае пленки из мыльной воды, если предположить, что атмосфера имеет такую влажность, что потенциал воды на высоте, равной половине расстояния между верхом и низом пленки, имеет в атмосфере ту же величину, что и в пленке, то легко показать, что в верхних участках будет иметь место испарение, а в нижних—конденсация. Эти процессы, если бы атмосфера не возмущалась другими способами, вызывали бы потоки диффузионного и другого характера, основным действием которых был бы перенос влаги вниз. Столь точное согласование этих процессов вряд ли достижимо, так что описанные процессы слишком медленны, чтобы иметь практическое значение.

Но если потенциал воды в атмосфере значительно отличается от ее потенциала в пленке, как в случае пленки из мыльной воды в сухой атмосфере или пленки из мыльной воды с глицерином во влажной атмосфере, то влиянием испарения или конденсации нельзя пренебречь. В первом случае уменьшение толщины пленки будет ускоряться, во втором — замедляться. Следует указать, что в случае пленки, содержащей глицерин, сконденсированная вода не может во всех отношениях заменить жидкость, уносимую вниз внутренним потоком, но оба процесса вместе будут стремиться вымыть глицерин из пленки.

Но если компонент, который сильно уменьшает натяжение пленки, является летучим, то, хотя он и составляет лишь малую долю ее массы (находясь поэтому в избытке у поверхности), влияние испарения и конденсации может быть значительным, даже если средние значения потенциала этого компонента в пленке и в окружающей атмосфере одинаковы. Чтобы проиллюстрировать это, возьмем, как и раньше, простой случай двух компонентов S_1 и S_2 (см. с. 299). Из уравнения (508) следует, что потенциалы в пленке должны изменяться с высотой z, поскольку при этом меняется натяжение, а на основании (98) эти изменения должны (почти точно) удовлетворять соотношению.

$$\gamma_1 \frac{d\mu_1}{dz} + \gamma_2 \frac{d\mu_2}{dz} = 0, \tag{658}$$

где через γ_1 и γ_2 обозначены плотности вещества S_1 и S_2 внутри пленки. Изменение потенциала S_2 при переходе от одного уровня к другому происходит поэтому во столько раз быстрее, чем изменение потенциала S_1, во сколько раз

плотность γ_2 внутри пленки меньше. Если при этом сопротивления испарению, переносу через атмосферу и конденсации для обоих веществ одинаковы, то эти процессы для компонента S_2 будут идти намного быстрее. Надо отметить, что величины $d\mu_1/dz$ и $d\mu_2/dz$ имеют противоположные знаки, так что S_1 будет стремиться проходить через атмосферу вниз, а S_2 — вверх. Кроме того, легко показать, что испарение или конденсация S_2 дает гораздо более сильный эффект, чем испарение или конденсация того же количества S_1. Эти эффекты действительно одного рода. В самом деле, если конденсация S_2 происходит в верхней части пленки, то она будет приводить к уменьшению натяжения и в соответствии с этим к растяжению этой части пленки, вследствие чего ее толщина будет уменьшаться, что и делается при испарении S_1. Мы можем прийти к заключению, что общее условие устойчивости жидкости состоит в том, что вещество, вызывающее уменьшение натяжения в нижних частях пленки, не должно быть летучим.

Но и помимо воздействия атмосферы мы видели, что пленка, внутренняя часть которой является истинно жидкой, вообще говоря, подвержена постоянному уменьшению толщины из-за внутренних потоков, обусловленных силой тяжести и всасыванием у краев пленки. Рано или поздно внутренняя часть потеряет где-либо свойства вещества в массе. Тогда пленка станет, по-видимому, неустойчивой по отношению к истечению ее внутренних частей (см. с. 302), наиболее тонкие части будут стремиться стать еще более тонкими (что не связано ни с какими внешними причинами) подобно тому, как если бы между поверхностями пленки существовало притяжение, незаметное на больших расстояниях, но становящееся заметным, когда толщина пленки уменьшается в достаточной степени. Следует ожидать, что этим определяется разрыв пленки, и это, несомнено, происходит с большинством жидкостей. Однако в случае пленки из мыльной воды разрыва не происходит, и можно наблюдать протекающие процессы. Даже при очень поверхностном наблюдении видно, что пленка, окраска которой приближается к черной, проявляет заметную неустойчивость. Непрерывная смена окраски нарушается внезапным появлением и быстрым распространением черных пятен. То, что при образовании этих черных пятен происходит разделение различных веществ, а не просто растяжение части пленки, следует из того, что пленка делается толще у краев этих пятен.

Это очень отчетливо видно в случае плоской, вертикально расположенной пленки, когда образуется отдельное черное пятно и быстро распространяется по значительной площади, которая перед тем имела почти однородную окраску, близкую к черной. Распространяющийся край черного пятна обозначен как бы нитью светлых бусин, которые, соприкасаясь, соединяются вместе и становясь таким образом больше, проскальзывают вниз сквозь окрашенные полосы под пятном. При благоприятных обстоятельствах часто получается нечто похожее на дождь из таких светлых пятен. Они, очевидно, являются небольшими участками очень большой толщины, по-видимому, во много раз толще, чем та часть пленки, из которой они образуются. Если бы образование черных пятен было обусловлено простым растяжением пленки, то очевидно, что не могли бы происходить подобные явления. Утолщение края пленки нельзя объяснить *сжатием*, ибо растяжение верхней части

пленки и сжатие нижней, более толстой ее части при истечении вниз промежуточных частей значительно меньше затруднялось бы вязкостью и гораздо больше облегчалось бы силой тяжести, чем растяжения и сжатия, вызывающие описанные явления. Но быстрое образование тонкого пятна внутренним течением привело бы к накоплению вещества, образующего внутренность пленки, у края пятна и обязательно вызвало бы ее утолщение в этом месте.

При образовании черных пятен труднее всего объяснить задержку процесса, который утоньшает пленку. Представляется наиболее естественным объяснить этот факт, *если возможно*, пассивным сопротивлением движению, обусловленным очень вязким или желатинообразным состоянием пленки. Ибо кажется совершенно невероятным, чтобы пленка после того, как она станет неустойчивой при истечении вещества из ее внутренней части, стала бы устойчивой (без содействия такого сопротивления) при продолжении того же самого процесса. С другой стороны, желатинообразные свойства весьма заметны в мыльной воде, которая содержит несколько больше мыла, чем требуется для наилучшего образования пленок. Вполне естественно, что даже если эти свойства отсутствуют внутри массы или внутри толстой пленки жидкости, они могут все же существовать в непосредственной близости к поверхности (где, как мы знаем, мыло или некоторые из его компонентов присутствуют в избытке) или во всей пленке, которая является столь тонкой, что ее внутренняя часть теряет свойства вещества в массе [74]. Но из этих рассуждений не следует хоть какая-нибудь априорная вероятность того, что склонность к образованию внутреннего потока между смежными элементами черных пятен, которые могут слегка отличаться по толщине, будет своевременно заторможена, чтобы предотвратить разрыв пленки. Действительно, в толстой пленке увеличение натяжения при растяжении, необходимое для ее устойчивости по отношению к растяжению, связано с избытком мыла (или какого-либо из его компонентов) на поверхности, по сравнению с внутренней частью пленки. Что касается черных пятен, то хотя внутренняя часть пленки теряет свойства вещества в массе и любые количественные результаты, полученные для поверхностей некоторой массы жидкости, здесь не применимы, естественно объяснять устойчивость по отношению к растяжению, предполагая, что и здесь существует такое же общее различие составов. Поэтому если мы объясняем торможение внутренних потоков возрастающей плотностью мыла или некоторых из его компонентов внутри пленки, то необходимо также предположить, что характерное различие составов внутри пленки и на ее поверхности сохраняется.

Предыдущее рассуждение относится к жидким пленкам между массами газа. Подобные рассуждения применимы и к жидким пленкам, существующим между другими жидкостями или между жидкостью и газом, а также к пленкам газа между массами жидкости. Последние могут образоваться при

---

[74] Опыты Плато (гл. VII уже цитированной работы) показывают, что это имеет место, причем в очень заметной степени, в отношении раствора сапонина. Однако для мыльной воды они не обнаруживают никакой, большей чем у чистой воды, поверхностной вязкости. Но сопротивление внутреннему потоку такого рода, который мы рассматриваем, не обязательно измеряется как сопротивление таким движениям, которые были предметом этих экспериментов.

осторожном наложении жидкой капли на поверхность массы такой же или отличающейся жидкости. Это можно сделать (с подходящими жидкостями) так, что непрерывный слой воздуха, отделяющий жидкую каплю от массы, не будет разорван, но образуется воздушная пленка, которая, если жидкости одинаковы, будет аналогом жидкой пленки, образованной пузырьком воздуха, поднявшимся на поверхность жидкой массы. (Если пузырек имеет тот же объем, что и капля, то пленки будут обладать совершенно одинаковой формой, как и остальные части поверхностей, ограничивающих пузырек и каплю.) Иногда, когда вес и импульс капли заставляют ее пройти сквозь поверхность массы, на которую она упала, то она выглядит окруженной замкнутой сферической пленкой воздуха, которая является уменьшенным аналогом мыльного пузыря, поднимающегося в воздухе [75]. Однако так как вещество, которое главным образом обусловливает необходимую разницу натяжений в пленке, является компонентом жидких масс по обе стороны от воздушной пленки, то требуемая разность потенциалов этого вещества не может поддерживаться постоянно, и эти пленки имеют меньшую устойчивость по сравнению с пленками мыльной воды в воздухе. В этом отношении такие воздушные пленки аналогичны жидким пленкам в атмосфере, содержащей вещества, которые существенно уменьшают их натяжение. Ср. с. 307—308.

Поверхности разрыва между твердыми телами и жидкостями [61]

До сих пор мы рассматривали поверхности разрыва в предположении, что смежные массы являются жидкими или газообразными. Это, пожалуй, простейший случай для строгого исследования, так как массы обязательно изотропны как по своей природе, так и по состоянию деформации. Кроме того, в этом случае подвижность масс допускает удовлетворительную экспериментальную проверку механических условий равновесия. С другой стороны, жесткость твердых тел в общем случае так велика, что всяким стремлением поверхностей разрыва изменить их площадь или форму можно пренебречь по сравнению с силами, которые возникают внутри твердого тела при любых заметных деформациях, так что обычно при определении состояния деформации твердых масс нет необходимости учитывать поверхности разрыва. Однако мы должны принимать во внимание природу поверхностей разрыва между твердыми телами и жидкостями, интересуясь тенденцией к затвердеванию или растворению на таких поверхностях, а также стремлением различных жидкостей растекаться по поверхности твердых тел.

Рассмотрим поэтому поверхность разрыва между жидкостью и твердым телом, причем последнее изотропно или обладает непрерывной кристаллической структурой и находится в произвольном напряженном состоянии, совместимом с состоянием механического равновесия с жидкой средой. Мы не

---

[75] Такие сферические воздушные пленки легко образуются в мыльной воде. Они отличаются от обычных воздушных пузырей своим общим поведением и внешним видом. Отчетливо видны обе концентрические сферические поверхности, причем кажется, что диаметр одной из них составляет примерно три четверти от диаметра другой. Это, конечно, оптический обман, зависящий от показателя преломления жидкости.

исключаем тот случай, когда у поверхности разрыва находятся в небольших количествах вещества, чужеродные по отношению к смежным массам, но предположим, что природа поверхности разрыва (т. е. неоднородной пленки между примерно однородными массами) полностью определяется природой и состоянием масс, которые она разделяет, и количествами чужеродных веществ, которые могут присутствовать. Понятия *разделяющая поверхность* и *поверхностная плотность* энергии, энтропии и различных компонентов, которыми мы пользовались применительно к поверхностям разрыва между текучими средами (см. с. 220—225), очевидно, приложимы без всяких изменений и в данном случае. Будем использовать индекс $_1$ для вещества твердого тела и предположим, что разделяющая поверхность определена таким образом, что поверхностная плотность этого вещества равна нулю. Тогда поверхностные плотности энергии, энтропии и других компонентов можно обозначить обычными символами (см. с. 235)

$$\varepsilon_{S(1)}, \eta_{S(1)}, \Gamma_{2(1)}, \Gamma_{3(1)}, \ldots$$

Пусть величина σ определяется уравнением

$$\sigma = \varepsilon_{S(1)} - t\eta_{S(1)} - \mu_2\Gamma_{2(1)} - \mu_3\Gamma_{3(1)} - \ldots, \tag{659}$$

где t обозначает температуру, а μ_2, μ_3, . . . — потенциалы соответствующих веществ на поверхности разрыва.

Как и в случае двух жидких масс (см. с. 257), мы можем считать, что σ выражает работу, затраченную на образование единицы площади поверхности разрыва (при определенных условиях, которые сейчас нет нужды уточнять), но нельзя считать, что она непосредственно выражает натяжение поверхности. Эта последняя величина зависит от работы, затрачиваемой на *растяжение* поверхности, тогда как σ зависит от работы, затрачиваемой на *образование* поверхности. В случае идеальных жидких масс оба эти процесса неразличимы, если только на разделяющей поверхности не присутствуют компоненты, которых нет в прилегающих массах, но даже и в этом случае (поскольку необходимо допустить, что поверхность образуется из веществ, которые поступают к ней с теми же значениями потенциалов, что и вещества, уже входящие в состав поверхности) работа, затраченная на бесконечно малое увеличение поверхности путем растяжения, равна работе, которая должна быть затрачена на образование такой же бесконечно малой площади новой поверхности. Если же одна из масс является твердой и необходимо различать ее состояния деформации, то растяжение поверхности уже не эквивалентно образованию новой поверхности [76].

---

[76] Это станет яснее, если рассмотреть частный случай. Возьмем тонкую кристаллическую пластинку в вакууме (который можно считать предельным случаем очень разреженной текучей среды) и предположим, что обе поверхности пластинки одинаковы. Прикладывая соответствующие силы к ребрам пластинки, можно обратить в нуль все ее внутренние напряжения. Эти силы уравновешивают *натяжения* обеих поверхностей и позволяют их измерить. Однако натяжения поверхностей, определенные таким образом, очевидно, могут принимать различные значения для различных направлений и совершенно отличны от величины, обозначенной через σ, которая представляет собой работу, необходимую для образования единицы поверхности посредством произвольного обратимого процесса, и не связана ни с какими представлениями о направлении.

После этих предварительных замечаний перейдем к обсуждению условий равновесия, относящихся к растворению твердого тела на его поверхности, где последняя соприкасается с жидкостью, причем тепловые и механические условия равновесия считаются выполненными. Нам понадобится рассмотреть по отдельности случаи изотропного и кристаллического тел, так как для первого случая значение σ не зависит от направления поверхности, за тем исключением, что на σ может влиять состояние деформации твердого тела; во втором же случае значение σ сильно меняется в зависимости от направления поверхности относительно кристаллических осей, причем таким образом, что получается большое число резко выраженных минимумов [77]. Это можно вывести из свойств кристаллических тел, как будет показано далее более отчетливо. Таким образом, в случае изотропных твердых тел можно пренебречь изменением направления элемента поверхности (в отношении его влияния на значение σ), в то время как с кристаллами дело обстоит совершенно иначе. Кроме того, поверхности равновесия между жидкостью и растворимыми изотропными твердыми телами бывают, как правило, искривленными, криволинейными, без изломов. Кристалл же в состоянии равновесия с жидкостью, в которой он может растворяться, ограничен обычно ломаной поверхностью, состоящей в основном из плоских участков.

Для изотропных твердых тел условия равновесия можно вывести следующим образом. Если предположить, что твердое тело не изменяется, за тем исключением, что бесконечно малая часть его растворяется на поверхности, где оно соприкасается с жидкостью, а также предположить, что количество жидкости значительно и она остается гомогенной, то приращение энергии вблизи поверхности можно представить выражением

$$\int [\varepsilon_V' - \varepsilon_V'' + (c_1 + c_2)\, \varepsilon_{S(1)}]\, \delta N Ds,$$

где Ds обозначает элемент поверхности, δN — изменение его положения (отмеренное по нормали и принимаемое *отрицательным*, когда твердое тело растворяется), c_1 и c_2 — его главные кривизны (положительные, если их центры лежат с той же стороны, что и твердое тело), $\varepsilon_{S(1)}$ — поверхностная

Однако в некоторых случаях, по-видимому, возможно, что величина σ и поверхностное натяжение мало отличаются друг от друга. В особенности это верно по отношению ко многим телам, которые обычно (и во многих случаях правильно) рассматриваются как твердые, тогда как на самом деле являются очень вязкими жидкостями. Даже если тело и не проявляет свойств жидкости при рассматриваемой температуре и если его поверхность образовалась при более высокой температуре, при которой это тело было жидким, причем переход от жидкого состояния к твердому происходил путем плавных изменений, то мы можем предположить, что величина σ совпадает с поверхностным натяжением до тех пор, пока тело не станет совершенно твердым; эти две величины будут различаться лишь тем, что они могут неодинаково зависеть от дальнейших изменений температуры и от напряжений, приложенных к твердому телу. Кроме того, когда аморфное твердое тело находится в состоянии равновесия с растворителем, то, хотя его внутренняя часть может и не обладать свойствами жидкости, отнюдь не представляется невозможным, что на поверхности тела частицы с большей подвижностью могут располагаться таким образом, что значение σ будет совпадать с поверхностным натяжением, как и в случае жидкости.

[77] Производные от σ по направляющим косинусам поверхности являются, по-видимому, разрывными функциями последних.

плотность энергии, ε'_V и ε''_V — объемные плотности энергии в твердом теле и жидкости соответственно, а знак интеграла относится к элементам Ds. Таким же образом составляются выражения для приращений энтропии и количеств различных компонентов вблизи поверхности:

$$\int [\eta'_V - \eta''_V + (c_1 + c_2)\,\eta_{S(1)}]\,\delta N Ds,$$

$$\int [\gamma'_1 - \gamma''_1]\,\delta N Ds,$$

$$\int [-\gamma''_2 + (c_1 + c_2)\,\Gamma_{2(1)}]\,\delta N Ds,$$

. . . .

Мы можем предположить, что энтропия и различные виды вещества, представленные этими выражениями, поступают из жидкой массы. Поэтому эти же выражения, но с обратным знаком представляют приращения энтропии и количеств компонентов во всем объеме, занимаемом жидкостью, за исключением пространства, непосредственно примыкающего к твердому телу. Поскольку это пространство можно считать постоянным, приращение энергии в нем можно рассчитать (на основании уравнения (12)), умножая приведенные выше выражения для энтропии на $-t$ и выражение для компонентов на $-\mu'_1$, $-\mu_2$, . . . [78] и суммируя их. Если добавить к этому приведенное выше выражение для приращения энергии вблизи поверхности, то мы получим приращение энергии во всей системе. Далее, в силу (93) имеем

$$p'' = -\varepsilon''_V + t\eta''_V + \mu''_1\gamma''_1 + \mu_2\gamma''_2 + \ldots$$

На основании этого уравнения и (659) выражение для полного приращения энергии в системе может быть сведено к виду

$$\int [\varepsilon'_V - t\eta'_V - \mu''_1\gamma'_1 + p'' + (c_1 + c_2)\,\sigma]\,\delta N Ds. \tag{660}$$

Для того чтобы это выражение равнялось нулю при любом значении δN, необходимо, чтобы равнялся нулю коэффициент при $\delta N Ds$. Это дает условие равновесия

$$\mu''_1 = \frac{\varepsilon'_V - t\eta'_V + p'' + (c_1 + c_2)\,\sigma}{\gamma'_1}. \tag{661}$$

Это уравнение совпадает с (387), за исключением члена, содержащего σ, который обращается в нуль для плоской поверхности [79].

[78] Потенциал μ''_1 отмечен двумя штрихами, чтобы показать, что его величину следует определять в жидкой массе, и чтобы отличать его от потенциала μ'_1, относящегося к твердой массе (когда последняя находится в состоянии изотропного напряжения), который, как мы увидим, не всегда имеет такую же величину. Другие потенциалы μ_2, . . . имеют те же значения, что и в (659), и образуют два класса, один из которых охватывает вещества, являющиеся компонентами жидкой массы (их можно отмечать двумя штрихами), а ко второму относятся вещества, находящиеся только на поверхности раздела. Все выражения, которые должны быть умножены на потенциалы этого второго класса, равны нулю.

[79] В уравнении (387) плотность твердого тела обозначается через Γ, которое, следовательно, эквивалентно γ'_1 в (661).

Можем также отметить, что для твердого тела, не испытывающего никаких напряжений, кроме изотропного давления, и при условии, что величина, обозначаемая через σ, равна истинному поверхностному натяжению, $p'' + (c_1 + c_2)\sigma$ представляет собой давление внутри твердого тела, а правая часть уравнения (661) (см. уравнение (93)) — величину потенциала вещества, из которого состоит твердое тело, внутри тела. Следовательно, в этом случае уравнение сводится к

$$\mu_1'' = \mu_1',$$

что означает равенство потенциалов вещества, из которого состоит твердое тело, в обеих массах — аналогичное условие выполнялось бы также, будь обе массы жидкими.

Кроме того, сжимаемость всех твердых тел настолько мала, что величины ε_V' и η_V', рассчитанные для давления $p'' + (c_1 + c_2)\sigma$ при действительной температуре, имеют почти те же значения, что и для истинного давления твердого тела, хотя σ может и не представлять собою истинного поверхностного натяжения, а $p'' + (c_1 + c_2)$ σ не быть истинным давлением в твердом теле, напряжения в котором изотропны. Таким образом, если напряжения в твердом теле практически изотропны, то правая часть уравнения (661) практически равна потенциалу того же твердого тела при той же температуре, но при давлении $p'' + (c_1 + c_2)\sigma$, и условия равновесия по отношению к растворению изотропно напряженного твердого тела можно выразить с достаточной точностью, потребовав, чтобы потенциал вещества твердого тела, находящегося в жидкости, принимал это же значение. Подобным же образом разность двух рассматриваемых давлений не должна заметно влиять на значения ε_V' и η_V', если твердое тело не находится в состоянии с изотропными напряжениями, и значение правой части уравнения можно рассчитывать так же, как если бы $p'' + (c_1 + c_2)\sigma$ представляло собой истинное давление в твердом теле в направлении нормали к поверхности. Поэтому, если мы допустим, что величина σ представляет натяжение поверхности между твердым телом и жидкостью, как это действительно бывает, когда обе массы жидкие, то это не приведет ни к какой практической ошибке при определении значения потенциала μ_1'', необходимого для равновесия. С другой стороны, если в случае какого-либо аморфного тела значение σ заметно отличается от истинного поверхностного натяжения, то при подстановке последнего вместо σ в (661) правая часть уравнения становится равной истинному значению μ_1' при условии, что напряжения изотропны, однако это значение не будет в случае равновесия равно μ_1'', если не выполняется равенство $c_1 + c_2 = 0$.

Когда напряжения в твердом теле не изотропны, следует считать, что уравнение (661) выражает условие равновесия по отношению к растворению твердого тела, но его следует отличать от условия равновесия по отношению к росту твердого тела, так как новое вещество, несомненно, откладывается в состоянии изотропного напряжения. (В случае кристаллических тел, которых мы здесь не касаемся, дело обстоит, конечно, иначе.) Значение μ_1'', необходимое для равновесия относительно образования нового вещества, немного меньше того значения, которое необходимо для равновесия по отношению к растворению твердого тела. Что касается действительного поведения

твердого тела и жидкости, то теория позволяет лишь с уверенностью предсказать, что твердое тело не будет растворяться, если потенциал μ_1'' принимает значение, превышающее то, которое следует из уравнения для твердого тела с напряжениями, включая сдвиговые, и что новое вещество не будет образовываться, если значение μ_1'' меньше того, что следует из этого же уравнения для случая твердого тела с изотропными напряжениями [80]. Однако если жидкость, находящаяся в соприкосновении с твердым телом, не обновляется, то, по-видимому, возможно, что система в общем-то придет в состояние равновесия, при котором периферийная часть твердого тела окажется в состоянии изотропного напряжения. Если бы твердое тело вначале растворялось, то это могло бы вести к пересыщению жидкости, по-видимому, до тех пор, пока не достигается состояние, удовлетворяющее условию равновесия с напряженным твердым телом. Затем, если не раньше, должно, по-видимому, начаться отложение твердого вещества в состоянии изотропного напряжения и продолжаться до тех пор, пока жидкость не придет в состояние равновесия с этим новым твердым веществом.

Сила тяжести не влияет на характер условия равновесия в каждой отдельной точке, где жидкость соприкасается с твердым телом, однако, она вызывает изменения величин p'' и μ_1'' в (661) по законам (612) и (617). Если мы предположим, что внешняя часть твердого тела находится в состоянии изотропного напряжения, что является наиболее важным случаем, так как только при этом равновесие устойчиво во всех отношениях, то обнаружим, что условие (661) почти в точности равносильно следующему: потенциал вещества, образующего твердое тело, должен быть равен μ_1'' в твердой массе, обладающей температурой t и давлением $p'' + (c_1 + c_2)\,\sigma$. Или, если обозначить через (p') давление, присущее твердому телу при температуре t и при потенциале, равном μ_1'', то это условие можно выразить уравнением

$$(p') = p'' + (c_1 + c_2)\,\sigma. \tag{662}$$

Если теперь общую плотность жидкости обозначить через γ'', то на основании (612) получаем

$$dp'' = -g\gamma'' dz.$$

Согласно (98) имеем

$$d\,(p') = \gamma_1' d\mu_1'',$$

и на основании (617)

$$d\mu_1'' = -g dz,$$

откуда

$$d\,(p') = -g\gamma_1' dz.$$

---

[80] Здесь не рассматривается тот случай, когда новое твердое вещество могло бы отличаться по своему составу от исходного твердого тела. Этот вопрос обсуждался на с. 84—87, однако без учета состояния деформации твердого тела или влияния кривизны поверхности разрыва. Сделанное выше утверждение можно обобщить так, чтобы оно было справедливым и для образования любого нового твердого вещества на поверхности, а именно: новое твердое вещество любого рода не будет образовываться на поверхности (в количестве большем, чем незаметная тончайшая пленка), если правая часть уравнения (661), рассчитанная для этого нового вещества, превышает потенциал этого вещества в жидкости.

В соответствии с этим получаем

$$d(p') - dp'' = g(\gamma'' - \gamma_1')\,dz$$

и

$$(p') - p'' = g(\gamma'' - \gamma_1')\,z,$$

где z отсчитывается от горизонтальной плоскости, для которой $(p') = p''$. Подставляя это значение в (662), получаем

$$c_1 + c_2 = \frac{g(\gamma'' - \gamma_1')}{\sigma}\,z \qquad (663)$$

совершенно так же, как если бы обе массы были жидкими и σ обозначало бы натяжение общей им поверхности, а (p') — истинное давление в рассматриваемой массе (ср. с (619)).

Реализовать в эксперименте эти соотношения очень трудно главным образом потому, что внутренняя структура аморфных твердых тел не является абсолютно однородной, а также вследствие пассивных сопротивлений тем процессам, которые необходимы, чтобы привести систему в состояние, отвечающее условиям теоретического равновесия. Однако нетрудно убедиться в общей тенденции к уменьшению поверхности, которая вытекает из предыдущих уравнений [81].

[81] Представляется вероятным, что такое стремление играет важную роль в некоторых явлениях, которые наблюдались в связи со смерзанием вместе кусков льда (см. в особенности: *Faraday M.* Note on regulation.— Proc. Roy. Soc., 1859—1860, **10**, p. 440—450 или Phil. Mag., ser 4, 1859, **21**, 46). Хотя лед обладает кристаллической структурой и происходящее явление, без сомнения, зависит в некоторой степени от направления осей кристаллизации, однако не было замечено, чтобы упомянутые явления зависели от ориентации кусков льда, а потому мы можем заключить, что общий характер наблюдаемого эффекта оказывается таким же, как и в случае изотропного тела. Другими словами, чтобы дать общее объяснение этого явления, мы можем пренебречь разностями значений σ_{IW} (индексы обозначают, что эта величина относится к поверхности между льдом и водой) при различных ориентациях осей кристаллизации, а также пренебречь влиянием поверхности разрыва на кристаллическую структуру, которая должна образовываться при смерзании двух кусков льда, когда их оси кристаллизации неодинаково направлены. В самом деле, эта поверхность,— или необходимость образования такой поверхности, если куски льда смерзаются,— должна оказывать отрицательное влияние на соединение кусков, измеряемое величиной σ_{II}, которая определяется для этой поверхности теми же законами, как и тогда, когда одна из соприкасающихся масс является жидкой. Величина σ_{II} изменяется в зависимости от ориентации двух систем кристаллографических осей по отношению к поверхности и друг к другу. Однако в условиях опыта, когда можно пренебречь возможностью двум системам осей иметь совершенно одинаковые направления, это влияние, вероятно, довольно постоянно и, очевидно, недостаточно сильно, чтобы изменить общий характер результатов. Чтобы полностью предотвратить стремление кусков льда смерзаться между собой, когда они соприкасаются в воде своими искривленными поверхностями без дополнительного сжатия, необходимо, чтобы было $\sigma_{II} \geqslant 2\sigma_{IW}$, за исключением тех случаев, когда ситуация изменяется благодаря пассивным сопротивлениям и вследствие неравенства значений σ_{II} и σ_{IW} для различных направлений осей кристаллизации.

Следует отметить, что эта точка зрения на описанное явление находится в согласии с мнением профессора Фарадея. О соединении кусков льда как косвенном следствии приложенного давления см.: *Faraday M.*— Proc. Roy. Soc., 1860—1862, **11**, p. 198 или Phil. Mag., 1861, ser. 4, **23**, p. 407.

Применим тот же самый метод к случаю, когда твердое тело является кристаллом. Поверхность между твердым телом и жидкостью состоит теперь из плоских участков, направления которых можно считать неизменными. Если кристалл вырастает с одной стороны, утолщаясь на δN без других изменений, то увеличение энергии вблизи поверхности составляет

$$(\varepsilon_V' - \varepsilon_V'')\, s\delta N + \Sigma' (\varepsilon_{S(1)}' l' \csc \omega' - \varepsilon_{S(1)} l' \operatorname{ctg} \omega')\, \delta N,$$

где ε_V' и ε_V'' обозначают объемные плотности энергии соответственно в кристалле и в жидкости, s — площадь грани, на которой растет кристалл, $\varepsilon_{S(1)}$ — поверхностная плотность энергии этой грани, $\varepsilon_{S(1)}'$ — поверхностная плотность энергии одной из прилегающих граней, ω' — внешний угол между этими двумя гранями, l' — их общее ребро, а знак Σ' указывает на суммирование по различным граням, прилегающим к первой. Увеличение энтропии и количеств различных компонентов может быть выражено аналогичными формулами, и если мы, как на с. 312—313, выведем выражение для увеличения энергии во всей системе вследствие роста кристалла без изменения полной энтропии или общего объема и приравняем это выражение нулю, то получим условие равновесия

$$(\varepsilon_V' - t\eta_V' - \mu_1''\gamma_1' + p'')\, s\delta N + \Sigma' (\sigma' l' \csc \omega' - \sigma l' \operatorname{ctg} \omega')\, \delta N = 0, \qquad (664)$$

где σ и σ_1' относятся соответственно к тем же граням, что и $\varepsilon_{S(1)}$ и $\varepsilon_{S(1)}'$ в предыдущей формуле. Это дает

$$\mu_1'' = \frac{\varepsilon_V' - t\eta_V' + p''}{\gamma_1'} + \frac{\Sigma' (\sigma' l' \csc \omega' - \sigma l' \operatorname{ctg} \omega')}{s\gamma_1'}\,. \qquad (665)$$

Следует отметить, что если рассматриваемая грань не мала и не узка, то второй дробью этого уравнения можно пренебречь. При этом получается то же самое выражение для μ_1'', как и в уравнении (387) или уравнении (661), применимых для плоской поверхности.

Поскольку аналогичные уравнения должны выполняться для всех других граней кристалла, равновесие которого не нарушено соприкосновением с каким-либо другим телом, то условием равновесия для данной кристаллической формы (если на нее не действует сила тяжести) является равенство друг другу выражений

$$[\Sigma'(\sigma' l' \csc \omega' - \sigma l' \operatorname{ctg} \omega')]/s \qquad (666)$$

для всех граней кристалла. (Под значением этого выражения для любой грани кристалла подразумевается такое значение, в котором σ и s определяются данной гранью, а другие величины — последовательно другими гранями, соприкасающимися с первой.) На этом условии не сказывается изменение размеров кристалла, пока он остается подобным самому себе. Но стремления подобных кристаллов принять форму, требуемую этим условием, если измерять эти стремления величинами отклонений в составе или температуре окружающей жидкости, которые уравновесили бы эти стремления, обратно пропорциональны линейным размерам кристаллов, как это видно из последнего уравнения.

Если обозначить через v объем кристалла, а через $\Sigma\,(\sigma s)$ сумму площадей всех его граней, умноженных каждая на соответствующее значение σ, то числитель и знаменатель дроби (666), умноженные на δN, можно представить соответственно как $\delta\Sigma\,(\sigma s)$ и δv. Следовательно, значение этой дроби равно значению производной

$$\partial\Sigma\,(\sigma s)/\partial v,$$

определяемой при смещении некоторой грани, в то время как остальные грани неподвижны. Условием равновесия для формы кристалла (если можно пренебречь действием силы тяжести) является независимость значения этой производной от того, какая именно из граней считается перемещающейся. Поэтому при постоянном объеме кристалла и при выполненных условиях равновесия $\Sigma\,(\sigma s)$ принимает минимальное значение, что легко доказать и более прямым путем [62].

Если на поверхности кристалла нет чужеродных веществ и окружающая жидкость простирается до бесконечности, то величина $\Sigma\,(\sigma s)$ представляет собой работу, необходимую для образования поверхности кристалла, а коэффициент при $s\delta N$ в (664), взятый с обратным знаком, представляет выигрыш в работе при образовании массы единичного объема, подобной кристаллу, но считающейся как бы без поверхностей. Обозначим работу, которая требуется для образования кристалла, через

$$W_S - W_V,$$

где W_S — работа, требуемая для образования поверхности (т. е. $\Sigma\,(\sigma s)$), а W_V — выигрыш в работе при образовании массы, как бы отделенной от своей поверхности. В этом случае уравнение (664) принимает вид

$$-\delta W_V + \Sigma\,(\sigma\delta s) = 0. \qquad (667)$$

Очевидно, оно остается справедливым, если кристалл уменьшается, оставаясь подобным самому себе по форме и по природе, и если предположить, что значения σ для всех граней уменьшаются в том же отношении, что и линейные размеры кристалла. Изменение W_S в этом случае можно определить соотношением

$$dW_S = d\Sigma\,(\sigma s) = \frac{3}{2}\sum(\sigma\, ds),$$

а изменение W_V — уравнением (667). Следовательно,

$$dW_S = \frac{3}{2}\, dW_V,$$

а поскольку W_S и W_V одновременно обращаются в нуль, то

$$W_S = \frac{3}{2}\, W_V,$$

$$W_S - W_V = \frac{1}{3} W_S = \frac{1}{2} W_V \qquad (668)$$

— это то же соотношение, которое, как мы видели выше, применимо к сферической массе жидкости, а также в других случаях (см. с. 257, 261, 295).

Равновесие кристалла по отношению к изменениям размеров неустойчиво, если окружающая его жидкость простирается до бесконечности, но оно может стать устойчивым, если ограничить количество жидкости.

Чтобы учесть влияние силы тяжести, нужно величинам μ_1'' и p'' в (665) приписать их средние значения для рассматриваемой грани. Эти значения совпадают (если жидкость находится в состоянии внутреннего равновесия) с их значениями в центре тяжести грани. При рассмотрении влияния силы тяжести значения γ_1', ε_V', η_V' можно считать постоянными. Уравнения (612) и (617) дают

$$dp'' = -g\gamma'' dz$$

и

$$d\mu_1'' = -g dz.$$

Поэтому имеем

$$d\,(\gamma_1'\mu_1'' - p'') = g\,(\gamma'' - \gamma_1')dz.$$

Сравнивая с (664), мы видим, что наибольшим стремлением к росту (при прочих равных условиях) будут обладать самые верхние или самые нижние грани кристалла в зависимости от того, легче кристалл жидкости или тяжелее ее. Если плотности обеих масс одинаковы, то влиянием силы тяжести на форму кристалла можно пренебречь.

В предыдущем абзаце считалось, что жидкость находится в состоянии внутреннего равновесия. Если предположить, что состав и температура жидкости всюду однородны, то условие отсутствия влияния силы тяжести имеет вид

$$[\partial\,(\gamma_1'\mu_1'' - p'')]/\partial z = 0,$$

где производная вычисляется при указанном предположении. Это условие сводится к уравнению [82]

$$(\partial\mu_1/\partial p)''_{t,\,m} = 1/\gamma_1',$$

которое в силу (92) эквивалентно следующему

$$(\partial v/\partial m_1)''_{t,\,p,\,m} = 1/\gamma_1'. \tag{669}$$

Стремление кристалла расти будет больше в верхней или в нижней части жидкости в зависимости от того, приводит ли рост кристалла при постоянной температуре и постоянном давлении к расширению или сжатию.

Кроме того, мы можем предположить, что постоянны состав жидкости и ее энтропия на единицу массы. Температура в этом случае зависит от давления, т. е. от z. Можно также предположить, что температура различных кристаллов или различных частей одного и того же кристалла определяется соприкасающейся с ними жидкостью. Эти условия определяют состояние, которое, по-видимому, можно реализовать, тщательно перемешав жидкость. Вследствие различия температур нельзя считать постоянными ε_V' и η_V' в (664), но можно полагать, что их вариации подчиняются соотношению $d\varepsilon_V' = t d\eta_V'$. Поэтому, если допустить, что для средней температуры жидкости

[82] Индекс m обозначает все буквы m_1, m_2, ..., за исключением той, которая входит в производную.

$\eta'_V = 0$ (что в действительности не приводит к потере общности), то $\varepsilon'_V - t\eta'_V$ можно рассматривать как постоянную величину. В этом случае условием исчезновения эффекта, связанного с силой тяготения, будет равенство

$$d\,(\gamma'_1\mu''_1 - p'')/dz = 0.$$

В данном случае это означает, что

$$(\partial\mu_1/\partial p)''_{\eta, m} = 1/\gamma'_1,$$

или на основании (90)

$$(\partial v/\partial m_1)''_{\eta, p, m} = 1/\gamma'_1. \qquad (670)$$

Поскольку энтропия кристалла равна нулю, это уравнение показывает, что растворение малого кристалла в значительном количестве жидкости не вызывает ни расширения, ни сжатия, если давление поддерживается постоянным и тепло не сообщается и не отводится.

Способ, которым растут или растворяются кристаллы, в действительности часто определяется в основном другими отличительными характеристиками фазы окружающей жидкости, чем те, которые рассматривались в предыдущем абзаце. Это особенно относится к случаю, когда кристалл быстро растет или растворяется. Если большая масса жидкости значительно пересыщена, то действие на нее кристалла приводит к тому, что жидкость, непосредственно прилегающая к нему, ближе к состоянию насыщения. Наиболее выступающие части кристалла поэтому больше подвержены действию пересыщенной жидкости и растут наиболее быстро. В жидкости, далекой от насыщения, те же участки кристалла растворяются быстрее других [83].

Но даже если жидкость пересыщена лишь настолько, насколько нужно, чтобы кристалл вообще рос, все же не следует ожидать, что в конце концов он примет такую форму, для которой $\Sigma\,(\sigma s)$ имеет минимальное значение (или некое видоизменение этой формы, которое может быть обусловлено силой тяжести или влиянием тела, поддерживающего кристалл). Ибо невозможно представить себе рост или растворение тела с внутренним строением и внешней формой кристалла как совершенно непрерывный процесс или как процесс, непрерывный в том же самом смысле, как конденсация или испарение между жидкостью и газом, или соответствующие процессы между аморфным твердым телом и жидкостью. Этот процесс скорее следует рассматривать как периодический, и формула (664) не может правильно выразить истинное значение рассматриваемой величины, если только δN не равно расстоянию между двумя последовательными слоями молекул в кристалле или кратному этого расстояния [63]. Поскольку эту величину едва ли можно рассматривать как бесконечно малую, мы можем лишь с уверенностью заключить, что в системе невозможны заметные изменения, которым соответствовали бы положительные значения выражения (664) [84].

---

[83] См. *Lehmann O.* Ueber das Wachsthum der Krystalle.— Ztschr. Krystallogr. und Mineral., 1877, 1, S. 453 или реферат этой статьи в Wiedemann's Beiblätter, 2, S. 1.

[84] Необходимость точного удовлетворения некоторых уравнений для того, чтобы между жидкостью и газом могло существовать равновесие по отношению к испарению, объясняется (см. *Clausius R.* Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.— Ann.

Рассмотрим теперь специальное условие равновесия, относящееся к линии, на которой соприкасаются три различные массы, когда по крайней мере одна из этих масс является твердой. Если к системе, которая содержит такую линию, применить метод, изложенный на с. 312—314, то выясняется, что в выражении, соответствующем (660), кроме интеграла, относящегося к поверхностям, мы получим член вида

$$\int \Sigma\ (\sigma \delta T) Dl,$$

который следует интерпретировать так же, как подобный член в (611), за тем исключением, что определение σ изменяется применительно к твердым

Phys., 1857, 100, S. 353 или Abhandl. über die mechanische Wärmetheorie, XIV) на основании предположения, что переход отдельных молекул из одной массы в другую протекает непрерывно, так что самое ничтожное обстоятельство может привести к предпочтительному переходу вещества в одном из двух направлений. То же самое предположение применимо, по крайней мере во многих случаях, к равновесию между аморфными твердыми телами и жидкостями. В случае равновесия между кристаллами и жидкостью также возможен переход отдельных молекул из одной массы в другую, что вызывает незаметные флюктуации в массе твердого тела. Если эти флюктуации таковы, что приводят к случайному отложению или удалению целого слоя частиц, то самая незначительная причина может оказаться достаточной, чтобы увеличить вероятность перехода в одном направлении по сравнению с другим. В этом случае для равновесия было бы необходимо, чтобы выведенные выше теоретические условия удовлетворялись в точности. Однако такое предположение представляется совершенно неправдоподобным, за исключением, разве что, очень малых граней.

Ниже изложена, по-видимому, одна из правдоподобных точек зрения на молекулярное состояние кристалла, находящегося в равновесии относительно роста или растворения. Поскольку молекулы на углах и ребрах идеального кристалла удерживаются на своих местах менее прочно, чем в середине грани, можно предположить, что, когда выполняется условие теоретического равновесия (665), несколько наружных слоев молекул каждой грани кристалла оказываются незаполненными вблизи углов. Возможно, что границы этих незавершенных слоев флюктуируют таким образом, что отдельные молекулы присоединяются к кристаллу или отрываются от него, но не так, чтобы слой полностью отрывался (на одной из граней значительных размеров) и затем снова восстанавливался просто вследствие беспорядочного движения отдельных молекул. Единичные молекулы или небольшие группы молекул действительно могут присоединяться к грани кристалла, но не могут здесь долго удерживаться, а если какие-либо молекулы бывают оторваны от середины поверхности, то эти изъяны также быстро заполняются. Частота подобных событий не настолько велика, чтобы они сказались на общей гладкости поверхностей, за исключением окрестности ребер, где поверхности несколько «попорчены», как было описано выше. Таким образом, непрерывный рост какой-либо грани кристалла невозможен, если не могут образовываться новые слои. Для этого требуется, чтобы значение μ_1'' могло превышать значение, следующее из уравнения (665), на некоторую конечную величину. Так как новым слоям особенно трудно образовываться вначале или сразу после начала их формирования, то необходимое значение μ_1'' может не зависеть от площади грани, за исключением случая очень малой грани. Значение μ_1'', необходимое для роста кристалла, однако, не одинаково для различных родов поверхностей, и возможно, что оно, как правило, наибольшее для тех поверхностей, у которых σ является наименьшим.

В целом совсем не кажется невероятным, что форма мельчайших кристаллов, находящихся в равновесии с растворителем, определяется в основном уравнением (665) (т. е. условием, что $\Sigma\ (\sigma s)$ должно быть минимальным для данного объема кристалла, если не учитывать изменений, вносимых силой тяжести или соприкосновением с другими телами), однако по мере того, как кристаллы увеличиваются (в раствори-

массам. Для того чтобы этот член не мог принимать отрицательных значений, необходимо, чтобы в каждой точке линии было

$$\Sigma\,(\sigma\delta T) \geqslant 0 \tag{671}$$

для любого *возможного* смещения линии. Возможными следует считать смещения, которым не препятствует твердость масс, когда внутренняя область каждой твердой массы считается не способной к передвижению. На поверхностях между твердыми и жидкими массами возможны процессы образования твердого вещества и его растворения в одних случаях и невозможны — в других.

Простейшим является случай двух жидких масс и третьей — твердой и нерастворимой. Обозначим твердое тело буквой S, жидкости — буквами A и B, а углы, заполняемые этими жидкостями,— α и β соответственно. Если поверхность твердого тела не имеет излома на линии, где оно соприкасается с двумя жидкостями, то условие равновесия сводится к

$$\sigma_{AB}\cos\alpha = \sigma_{BS} - \sigma_{AS}. \tag{672}$$

Если линия соприкосновения масс является ребром твердого тела, то условие равновесия принимает следующий вид:

$$\sigma_{AB}\cos\alpha \leqslant \sigma_{BS} - \sigma_{AS} \tag{673}$$

и

$$\sigma_{AB}\cos\beta \leqslant \sigma_{AS} - \sigma_{BS},$$

что сводится к предыдущему, когда $\alpha + \beta = \pi$. Так как смещение этой линии может иметь место в результате чисто механического процесса, то это

теле, пересыщенном не более, чем это необходимо, чтобы они вообще росли), отложение нового вещества на различных поверхностях определяется все больше природой (ориентацией) этих поверхностей и все меньше их размерами и связями с окружающими поверхностями. В конечном итоге образовавшийся таким образом большой кристалл оказывается обычно ограниченным лишь теми поверхностями, на которых новое вещество откладывается наименее энергично, и небольшими, возможно, мало заметными срезами. Если поверхности какого-либо рода, удовлетворяющие этому условию, не могут образовать замкнутую фигуру, то кристалл оказывается ограниченным поверхностями двух или трех родов, которые определяются тем же условием. Род поверхностей, определяемый таким образом, по-видимому, обычно таков, что для них σ имеет наименьшие значения. Однако относительный рост граней различных родов, даже без учета изменений, вносимых силой тяжести или соприкосновением с другими телами, вовсе не сообщает сумме $\Sigma\,(\sigma s)$ минимальное значение. Рост кристалла на финальной стадии осуществляется гранями одного рода.

Ни одна стадия процесса удаления слоя молекул не является, по-видимому, настолько же трудной, как начало образования нового слоя. Однако значения μ_1'', позволяющие протекать отдельным стадиям этого процесса, должны немного отличаться друг от друга, и поэтому для непрерывного растворения кристалла значение μ_2'' должно быть меньше (на некоторую конечную величину), чем следующее из уравнения (665). Вероятно, это особенно справедливо для тех граней, для которых σ принимает наименьшие значения. Процесс растворения кристалла (даже когда он протекает сколь возможно медленно) порождает поэтому форму, которая, по-видимому, отличается от формы, отвечающей теоретическому равновесию, и это отличие противоположно отличию, наблюдаемому для растущего кристалла.

условие допускает более удовлетворительную экспериментальную проверку, чем условия, которые относятся к процессам затвердевания и растворения. Однако сопротивление смещению этой линии вследствие трения неизмеримо больше, чем в случае трех жидкостей, вследствие гораздо большего относительного смещения смежных участков вещества. Кроме того, содержащиеся в твердом теле чужеродные вещества не могут легко перемещаться и не способны перераспределяться при растяжении или сокращении поверхности разрыва, как в случае жидких масс. Вследствие этого распределение таких веществ является произвольным в большей степени, чем в случае жидких масс (когда единичное чужеродное вещество однородно распределяется по всякой поверхности разрыва, а большее число таких веществ распределяется по крайней мере так, чтобы сделать натяжение поверхности однородным), и присутствие этих веществ изменяет условия равновесия более нерегулярным образом.

Если одна или больше из трех поверхностей разрыва, соединяющихся на одной линии, отделяет аморфное твердое тело от жидкости, в которой оно растворимо, то такую поверхность следует рассматривать как подвижную, и частные условия равновесия, содержащиеся в уравнении (671), меняются соответствующим образом. Если растворимым твердым телом является кристалл, то этот случай следует рассматривать, используя метод, изложенный на с. 317 и 318. В этом случае условие равновесия, относящееся к линии, нельзя полностью отделить от условий равновесия, относящихся к прилегающим поверхностям, поскольку смещение линии подразумевает смещение всей грани кристалла, которая заканчивается этой линией. Однако выражение для полного увеличения энергии системы вследствие любых внутренних изменений, не приводящих ни к каким изменениям полной энтропии или объема, распадается на две части, одна из которых относится к свойствам масс системы, а другая может быть выражена членом

$$\delta\Sigma\ (\sigma s),$$

где суммирование распространяется на все поверхности разрыва. Это служит признаком того же стремления к изменениям состояния, уменьшающим величину $\Sigma(\sigma s)$, которое проявляется и в других случаях [85].

[85] Здесь можно упомянуть о смерзании шерсти и льда, когда волокно шерсти, соприкасающееся с куском льда под водой, закрепляется на нем. Этот факт, по-видимому, в точности аналогичен следующему: если расположить твердое тело так, чтобы оно только касалось свободной поверхности воды, то вода обычно поднимается над точкой касания настолько, чтобы соприкасаться с твердым телом по поверхности некоторой протяженности. Условие последнего явления состоит в следующем:

$$\sigma_{SA} + \sigma_{WA} > \sigma_{SW},$$

где индексы $_S$, $_A$ и $_W$ относятся соответственно к твердому телу, воздуху и воде. Подобным же образом, для примерзания льда к шерсти, пренебрегая аллотропическими свойствами льда, имеем условие

$$\sigma_{SW} + \sigma_{IW} > \sigma_{SI},$$

где индексы $_S$, $_W$ и $_I$ относятся соответственно к шерсти, воде и льду. См. Proc. Roy. Soc., 1859—1860, 10, p. 447 или Phil. Mag., ser. 4, 1859, 21, p. 151.

Общие соотношения. Для любого постоянного состояния деформации поверхности твердого тела можно написать

$$d\varepsilon_{S(1)} = t d\eta_{S(1)} + \mu_2 d\Gamma_{2(1)} + \mu_3 d\Gamma_{3(1)} + \ldots, \tag{674}$$

так как это соотношение подразумевается в определениях входящих в него величин. Из него и (659) получаем соотношение

$$d\sigma = -\eta_{S(1)}\, dt - \Gamma_{2(1)}\, d\mu_2 - \Gamma_{3(1)}\, d\mu_3 - \ldots, \tag{675}$$

которое, строго говоря, подчиняется тому же ограничению — неизменности состояния деформации поверхности твердого тела. Однако в большинстве случаев этим ограничением можно пренебречь. (Если величина σ представляет собой истинное натяжение поверхности, как в случае поверхности между жидкостями, то это ограничение становится совершенно ненужным.)

Другой метод и другие обозначения. До сих пор мы предполагали, что имеем дело с неоднородной пленкой вещества между двумя гомогенными (или почти гомогенными) массами и что природа и состояние этой пленки во всех отношениях определяются природой и состоянием этих масс, а также количествами посторонних веществ, которые могут присутствовать в пленке (см. с. 310). Задачи, относящиеся к процессам образования и растворения твердого тела, по-видимому, с трудом поддаются удовлетворительному решению, если не делать такого предположения, которое кажется в общем допустимым для поверхностей, образующихся при таких процессах. Но при рассмотрении равновесия жидкостей на поверхности неизменяющегося твердого тела такое ограничение не является ни необходимым, ни удобным. Следующий метод рассмотрения этого вопроса оказывается более простым и в то же время более общим.

Предположим, что поверхностная плотность энергии определяется избытком энергии в окрестности поверхности по сравнению с той энергией, которая была бы присуща твердому телу, если бы оно (при тех же температуре и состоянии деформации) граничило вместо жидкости с вакуумом, и которая была бы присуща жидкости, если бы она, обладая постоянной объемной плотностью энергии, простиралась вплоть до поверхности твердого тела или, если в каком-либо случае поверхность твердого тела недостаточно определена, то — вплоть до поверхности, определенной некоторым известным образом внешними частицами твердого тела. Обозначим знаком (ε_S) *определенную таким способом* поверхностную энергию. Допустим, что поверхностная плотность энтропии определяется совершенно аналогично и обозначена (η_S). Определим таким же образом и обозначим (Γ_2), (Γ_3),. . . *поверхностные плотности всех компонентов жидкости* и всех чужеродных жидких веществ, которые могут присутствовать на поверхности. Эти поверхностные плотности жидких компонентов относятся только к веществу, которое является жидким или подвижным. Все вещество, неподвижно связанное с твердой массой, мы будем рассматривать как ее собственную часть. Далее, пусть ρ определяется уравнением

$$\rho = (\varepsilon_S) - t\,(\eta_S) - \mu_2\,(\Gamma_2) - \mu_3\,(\Gamma_3) - \ldots \tag{676}$$

Эти величины будут удовлетворять следующим общим соотношениям:

$$d(\varepsilon_S) = td(\eta_S) + \mu_2 d(\Gamma_2) + \mu_3 d(\Gamma_3) + \ldots, \tag{677}$$

$$d\rho = -(\eta_S)dt - (\Gamma_2)d\mu_2 - (\Gamma_3)d\mu_3 - \ldots \tag{678}$$

Строго говоря, эти соотношения подчиняются тому же ограничению, что и (674) и (675), но обычно им можно пренебречь. Действительно, изменения в состоянии деформации поверхности твердого тела должны оказывать на величины ρ, (ε_S),. . ., вообще говоря, много меньшее влияние, чем на величины σ, $\varepsilon_{S(1)}$,. . .

Величина ρ, очевидно, представляет стремление к сокращению того участка поверхности жидкости, который соприкасается с твердым телом. Ее можно назвать *поверхностным натяжением жидкости в соприкосновении с твердым телом.* Ее значение может быть либо положительным, либо отрицательным.

Надо отметить, что для одной и той же твердой поверхности и для одной и той же температуры, но для разных жидкостей значения σ (во всех случаях, к которым применимо определение этой величины) будут отличаться от значений ρ на постоянную величину, а именно на величину σ для твердой поверхности в вакууме.

В качестве условия равновесия двух различных жидкостей на линии, проходящей по поверхности твердого тела, мы легко можем получить выражение

$$\sigma_{AB} \cos\alpha = \rho_{BS} - \rho_{AS}, \tag{679}$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в (672). Такие же изменения, как в (673), следует произвести здесь, если жидкости соприкасаются у ребра твердого тела.

Следует также рассматривать как условие теоретического равновесия на рассматриваемой линии (с тем же ограничением, что и (679), относительно учета пассивных сопротивлений движению) следующие требования: если на поверхностях A-S и B-S имеются какие угодно посторонние вещества, то потенциалы этих веществ должны иметь одни и те же значения по обе стороны от рассматриваемой линии, или же если любое такое вещество находится только по одну сторону от этой линии, то потенциал этого вещества на другой стороне не должен иметь меньшего значения; потенциалы компонентов, например, массы A должны иметь те же значения на поверхности B-C, что и в массе A, или если они не являются действительными компонентами поверхности B-C, то значения их потенциалов должны быть не меньше, чем в A. Следовательно, мы не можем определить разность поверхностных натяжений двух жидкостей, соприкасающихся с одним и тем же твердым телом, перенеся их вместе на поверхность твердого тела, если не выполняются эти условия, а также условия, необходимые для того, чтобы предотвратить смешивание жидких масс.

Приведенное на с. 275—281 обсуждение условий равновесия жидкой системы под воздействием силы тяжести нетрудно распространить на случаи, когда система ограничена твердыми массами или содержит их, если при

этом их можно считать жесткими и нерастворимыми. Общее условие механического равновесия будет иметь вид

$$-\int p\delta Dv + \int g\gamma\delta z Dv + \int \sigma\delta Ds + \int g\Gamma\delta z Ds + \int g\delta z Dm + \int \rho\delta Ds +$$
$$+ \int g\,(\Gamma)\delta z Ds = 0, \qquad (680)$$

где первые четыре интеграла относятся к жидким массам и разделяющим их поверхностям и имеют такой же смысл, что и в уравнении (606), пятый интеграл относится к подвижным твердым массам, а шестой и седьмой — к поверхностям между твердыми телами и жидкостями, причем (Г) обозначает сумму величин (Γ_2), (Γ_3),. . . Надо отметить, что на поверхности соприкосновения жидкости с твердым телом величины δz и δz, которые указывают соответственно смещения твердого тела и жидкости, могут иметь различные значения, но нормальные к поверхности компоненты этих смещений должны быть равны.

Из этого уравнения наряду с другими частными условиями равновесия мы можем получить следующее:

$$d\rho = g\,(\Gamma)dz \qquad (681)$$

(ср. с (614)), выражающее закон распределения тонкой жидкой пленки по поверхности твердого тела, когда нет никаких пассивных сопротивлений ее движению.

Применяя уравнение (680) к случаю вертикальной цилиндрической трубки, содержащей две различные жидкости, легко получить хорошо известную теорему, что произведение периметра внутреннего сечения на разность $\rho' - \rho''$ поверхностных натяжений верхней и нижней жидкостей при их соприкосновении с трубкой равно избыточному весу вещества в трубке по сравнению с весом вещества, которое было бы в ней, если бы граница между жидкостями проходила в горизонтальной плоскости, на которой давления жидкостей были бы равны. В эту теорему можно включать, а можно и не включать вес пленки из жидкого вещества, прилипшей к трубке. Утверждение обычно применяют к столбику жидкости *в массе* между горизонтальной плоскостью, для которой $p' = p''$, и действительной границей между двумя жидкостями. Поверхностные натяжения ρ' и ρ'' следует тогда измерять вблизи этого столбика. Но мы можем также включить сюда вес пленки, прилипшей к внутренней поверхности трубки. Например, в случае воды, находящейся в равновесии с ее собственным паром в трубке, вес всей воды в трубке над плоскостью $p' = p''$, за вычетом веса водяного пара, который наполнял бы то же пространство, равен периметру, умноженному на разность величин ρ у вершины трубки и в плоскости $p' = p''$. Если высота трубки бесконечна, то величина ρ у вершины обращается в нуль, и вес пленки воды, прилипшей к трубке, вместе с массой жидкой воды над плоскостью $p' = p''$, за вычетом веса пара, который наполнял бы то же пространство, численно равен взятому с обратным знаком произведению периметра внутреннего сечения трубки на ρ'' — поверхностное натяжение жидкой воды, соприкасающейся с трубкой при том давлении, при котором вода и ее пар были бы в равновесии на плоской поверхности. В этом смысле общий вес воды, при-

ходящейся на единицу периметра сечения трубки, которую трубка может удерживать, непосредственно измеряется величиной $-\rho$ для воды в соприкосновении с трубкой.

ИЗМЕНЕНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ ПРИ УЧЕТЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ. ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРИБОРА [64]

На основании опыта нам известно, что в некоторых жидкостях (электролитических проводниках) имеется связь между потоками составных веществ и потоками электричества. Количественно зависимость между этими потоками может быть выражена уравнением

$$De = \frac{Dm_a}{a_a} + \frac{Dm_b}{a_b} + \ldots - \frac{Dm_g}{a_g} - \frac{Dm_h}{a_h} - \ldots, \qquad (682)$$

где De, $Dm_a, \ldots$ обозначают бесконечно малые количества электричества и компонентов жидкости, которые одновременно проходят через некоторую поверхность, находящуюся в покое или движении, и $a_a, a_b, \ldots, a_g, a_h, \ldots$ — положительные константы. Величины $Dm_a, Dm_b, \ldots, Dm_g, Dm_h, \ldots$, очевидно, можно рассматривать как независимые друг от друга. Действительно, если бы это было не так, то одну или несколько из них можно было бы выразить через остальные и свести это уравнение к другому, более короткому, в котором все члены этого вида были бы независимы.

Поскольку движение жидкости как целого не приводит ни к какому переносу электричества, то плотности обозначенных индексами компонентов должны удовлетворять соотношению

$$\frac{\gamma_a}{a_a} + \frac{\gamma_b}{a_b} + \ldots = \frac{\gamma_g}{a_g} + \frac{\gamma_h}{a_h} + \ldots \qquad (683)$$

Следовательно, рассматриваемые плотности не являются такими же независимыми переменными, как плотности компонентов, с которыми мы имели дело в других случаях.

Уравнение (682) можно объяснить, предполагая, что электричество (положительное или отрицательное) неразрывно связано с различными видами молекул до тех пор, пока они находятся внутри жидкости, таким способом, что каждые количества $a_a, a_b, \ldots$ названных веществ заряжены единицей положительного электричества, а каждые количества $a_g, a_h, \ldots$ названных веществ заряжены единицей отрицательного электричества. Уравнение (683) объясняется тем, что константы $a_a, a_g, \ldots$ настолько малы, что электрический заряд любой заметной порции жидкости, существенно отклоняющейся от закона (683), сделался бы чрезвычайно большим, так что образованию такой массы препятствовала бы очень большая сила.

Следует отметить, что выбор веществ, которые мы рассматриваем как компоненты жидкости, до некоторой степени произволен и что одни и те же физические зависимости могут быть выражены различными уравнениями вида (682), в которых потоки определяются с помощью различных наборов

компонентов. Если компоненты выбраны так, что представляют собой, согласно нашей точке зрения, действительный молекулярный состав жидкости, то те из компонентов, потоки которых входят в уравнение вида (682), называются *ионами* [65], а константы этого уравнения называются их *электрохимическими эквивалентами*. Для целей настоящего исследования, которое не касается никаких теорий молекулярного строения, мы можем выбрать такой набор компонентов, который удобнее, и назвать ионами те компоненты, потоки которых входят в уравнение вида (682), без дальнейших ограничений.

Итак, поскольку потоки независимо меняющихся компонентов электролитической жидкости не обязательно порождают электрический ток, то все условия равновесия, относящиеся к движениям этих компонентов, должны оставаться такими же, как если бы жидкость была неспособна к электролитическим процессам. Вследствие этого все условия равновесия, которые были получены без учета электрических процессов, применимы к электролитической жидкости и ее независимо меняющимся компонентам. Однако нам все-таки нужно отыскать остальные условия равновесия, которые относятся к возможности электролитической проводимости.

Для простоты предположим, что жидкость не имеет внутренних поверхностей разрыва (а потому гомогенна, за исключением возможного слабого влияния силы тяжести) и что она соприкасается различными участками своей поверхности с металлическими проводниками (*электродами*), будучи ограничена во всех остальных местах поверхности непроводниками. Единственный электрический ток, который нужно рассмотреть, это ток, входящий в электролит у одного электрода и выходящий у другого электрода.

Допустим, что в данном состоянии системы выполняются все условия равновесия, за исключением тех, которые связаны с изменениями, включающими поток электричества, и представим себе, что состояние системы меняется в результате перемещения от одного электрода к другому количества электричества δe, связанного с количеством δm_a определенного компонента, без каких-либо потоков других компонентов или изменений полной энтропии. Тогда общее изменение энергии системы можно представить выражением

$$(V'' - V')\delta e + (\mu_a'' - \mu_a')\delta m_a + (Y' - Y'')\delta m_a,$$

где V', V'' обозначают электрические потенциалы в кусках металла одного и того же рода, присоединенных к обоим электродам, Y', Y'' — гравитационные потенциалы у обоих электродов и μ_a', μ_a'' — внутренние потенциалы указанного вещества. Первый член представляет приращение потенциальной электрической энергии, второй — приращение внутренней энергии массы вещества и третий — приращение энергии, обусловленное силой тяжести [86]. Но на основании (682)

$$\delta m_a = a_a \delta e.$$

[86] Здесь предполагается, что гравитационный потенциал для каждого электрода можно считать постоянным. Если это не так, то уравнение применимо к малым участкам электродов, взятым по отдельности.

Поэтому для равновесия необходимо, чтобы

$$V'' - V' + a_a (\mu_a'' - \mu_a' - Y'' + Y') = 0. \qquad (684)$$

Для того чтобы распространить это выражение на все электроды, мы можем написать

$$V' + a_a (\mu_a' - Y') = V'' + a_a (\mu_a'' - Y'') = V''' + a_a (\mu_a''' - Y''') = \ldots \qquad (685)$$

Для каждого из других катионов (обозначаемых индексами b и т. д.) существует подобное условие, а для каждого из анионов — условие вида

$$V' - a_g (\mu_g' - Y') = V'' - a_g (\mu_g'' - Y'') = V''' - a_g (\mu_g''' - Y''') = \ldots \qquad (686)$$

Если можно пренебречь влиянием силы тяжести и имеются только два электрода, как в гальваническом или электролитическом элементе, то для каждого катиона мы имеем

$$V'' - V' = a_a (\mu_a' - \mu_a'') \qquad (687)$$

и для каждого аниона

$$V'' - V' = a_g (\mu_g'' - \mu_g'), \qquad (688)$$

где $V'' - V'$ представляет собой электродвижущую силу данного устройства.

Таким образом, *если в гальваническом или электролитическом элементе выполнены все условия равновесия, то электродвижущая сила равна разности значений потенциала любого иона или кажущегося иона на поверхностях электродов, умноженной на электрохимический эквивалент этого иона, причем анионы обладают бо́льшим потенциалом на том электроде, на котором электрический потенциал выше, а для катионов справедливо обратное.*

Применим этот принцип в разных случаях.

(I) Если ион является независимо изменяющимся компонентом электрода или сам образует электрод, то потенциал иона (в случае любого равновесия, не зависящего от пассивных сопротивлений изменению) имеет одно и то же значение внутри электрода и на его поверхности и определяется составом электрода, а также его температурой и давлением. Это можно было бы показать на примере элемента с электродами из ртути, содержащей некоторое количество растворенного цинка (или с одним таким электродом и другим из чистого цинка), и с электролитической жидкостью, содержащей соль цинка, но не способной растворять ртуть [87]. Тот же принцип можно проиллюстрировать также, рассмотрев элемент, в котором ионом служит ион водорода между палладиевыми электродами, насыщенными водородом. Однако твердость электродов и, следовательно, сопротивление диффузии водорода внутрь электродов (процесс, которому не могут содействовать

[87] Если бы электролитическая жидкость растворяла ртуть так же, как цинк, то равновесие могло бы установиться только при электродвижущей силе, равной нулю, и одинаковом составе электродов. Ибо если электроды изготовлены из двух металлов в различных пропорциях, то электрод с бо́льшим потенциалом для цинка будет иметь меньший потенциал для ртути (см. уравнение (98)). Согласно приведенному выше правилу, это не совместимо с равновесием, если оба металла могут вести себя как катионы.

конвекционные токи, как это было бы в жидкой среде) создают значительные трудности для экспериментальной проверки данного правила.

(II) Иногда ион является веществом, растворимым (как независимо изменяющийся компонент) в электролитической жидкости. Конечно, его состояние, когда он растворен в жидкости, должно быть совершенно иным, чем его состояние, когда ведет себя как ион, причем его количество не является независимой переменной величиной, как мы это уже видели. Его диффузия в жидкости в растворенном состоянии не обязательно связана с электрическим током, да и в других отношениях его свойства могут полностью измениться. При любом рассмотрении внутренних свойств жидкости (например, с точки зрения ее фундаментального уравнения) ион необходимо рассматривать, как отдельное вещество (см. с. 68—69). Но если процесс, посредством которого ион передает электрический заряд электроду и становится растворенным в электролите, является *обратимым*, то мы, очевидно, можем считать, что потенциалы вещества, образующего ионы, в уравнениях (687) или (688) относятся и к веществу, растворенному в электролите. В случае абсолютного равновесия плотность растворенного таким образом вещества была бы, разумеется, одинаковой во всем объеме жидкости (так как оно может перемещаться независимо от какого бы то ни было электрического тока), так что, строго применяя наше правило, мы приходим к малоплодотворному выводу: если какие-либо ионы способны растворяться в жидкости, не неся на себе электрического заряда, то электродвижущая сила должна обратиться в нуль в любом случае абсолютного равновесия, которое не зависит от пассивных сопротивлений. Однако если ион очень слабо растворяется в электролитической жидкости таким способом и его перемещение от одного электрода к другому посредством обычной диффузии исключительно медленно, то можно считать ситуацию близкой к случаю, когда ион не способен диффундировать. В этих случаях уравнения (687) и (688) можно считать приблизительно верными, хотя условия равновесия, относящиеся к диффузии растворенного иона, не соблюдаются. Подобный случай возможен, когда ионами (или кажущимися ионами) являются водород или кислород, находящиеся между электродами из платины в одной из ее форм.

(III) Ион может выделяться в массе на электроде. Если эта масса проводит электричество, то можно считать, что она образует электрод, если только осадок достигает достаточной толщины, чтобы проявлять свойства вещества в массе. Таким образом, этот случай не отличается от первого рассмотренного случая. Если ион не является проводником, то сплошной толстый осадок на электроде делает, разумеется, невозможным прохождение электрического тока. Но большое значение имеет тот случай, когда непроводящий ион выделяется в виде масс, соприкасающихся с электродом, но не покрывающих его полностью. Примером может служить водород, появляющийся на катоде в виде пузырьков. В случае идеального равновесия, не зависящего от пассивных сопротивлений, потенциал иона в (687) и (688) может быть определен в такой массе. Однако подобные условия вовсе не благоприятствуют установлению идеального равновесия, если только ион не поглощается до некоторой степени электродом или электролитической жидкостью или если электрод не является жидким. Действительно, если при передаче

электричества в электрод ион должен переходить *непосредственно* в непроводящую массу, то ясно, что единственной возможной областью втекания электролитического тока является линия, по которой соприкасаются электрод, непроводящая масса и электролитическая жидкость. Таким образом, электролитический процесс неизбежно очень замедляется, и почти полное прекращение тока нельзя рассматривать как свидетельство того, что почти достигнуто состояние равновесия. Однако даже слабая растворимость иона в электролитической жидкости или в веществе электрода может значительно уменьшить сопротивление электролитическому процессу и способствовать наступлению состояния полного равновесия, наличие которого предполагается в обсуждаемой теореме. Тому же может способствовать и подвижность поверхности жидкого электрода. Если ион поглощается электродом или электролитической жидкостью, то мы имеем дело со случаем, который уже описан; при этом очень важно, что ион освобождается в виде целой массы, так как он образует такую массу, для которой обычно очень легко определить значение потенциала.

(IV) Если ион не поглощается ни электродом, ни электролитической жидкостью и не освобождается в виде некоторой массы, он все же может отложиться на поверхности электрода. Это возможно, правда, лишь в ограниченной степени (без возникновения тела, обладающего свойствами вещества в массе), однако электрохимические эквиваленты всех веществ столь малы, что может возникнуть весьма значительный поток электричества, прежде чем осадок приобретет объемные свойства вещества. Даже в том случае, когда ион появляется в массе либо поглощается электродом или электролитической жидкостью, неоднородная пленка между электролитической жидкостью и электродом может содержать добавочное количество этого иона. Независимо от того, сосредоточен ли весь ион на поверхности электрода или нет, мы можем считать, что это один из случаев, когда требуется определить некоторую поверхностную плотность веществ, находящихся на поверхностях разрыва, общую теорию которых мы уже рассмотрели.

Отложение иона влияет на поверхностное натяжение электрода, если он жидкий, или на тесно связанную с ним величину, которую мы обозначили той же буквой σ (см. с. 310—327), если электрод твердый. Этот эффект, конечно, лучше всего можно наблюдать в случае жидкого электрода. Но независимо от того, являются электроды жидкими или твердыми, при изменении внешней электродвижущей силы $V' - V''$, приложенной к электролитической системе, если эта сила слишком слаба, чтобы вызвать длительный ток, электроды приводятся ею в новое состояние поляризации. При этом устанавливается равновесие между электродами и измененной электродвижущей силой без изменения природы электродов или электролитической жидкости. Тогда на основании (508) или (675) имеем

$$d\sigma' = -\Gamma'_a d\mu'_a,$$

$$d\sigma'' = -\Gamma''_a d\mu''_a$$

и согласно (687)

$$d(V' - V'') = -\alpha_a (d\mu'_a - d\mu''_a).$$

Следовательно,

$$d(V'-V'')=\frac{a_а}{Г_а'}d\sigma'-\frac{a_а}{Г_а''}d\sigma''. \qquad (689)$$

Если мы предположим, что претерпевает изменение только состояние поляризации одного из электродов (как это имеет место, когда его поверхность очень мала по сравнению с поверхностью другого), то мы получаем [66]

$$d\sigma'=\frac{Г_а'}{a_а}d(V'-V''). \qquad (690)$$

Поверхностное натяжение одного из электродов оказывается теперь функцией электродвижущей силы.

Этот принцип был использован Липпманом в конструкции электрометра, носящего его имя [88]. Применяя уравнения (689) и (690) к разбавленной серной кислоте, разделяющей ртутные электроды, как это имеется в электрометре Липпмана, мы можем принять, что индекс относится к водороду. Удобнее всего предположить, что *разделяющая поверхность* расположена так, чтобы поверхностная плотность ртути стала равной нулю (см. с. 235). Вещество, которое оказывается на поверхности в избытке или недостатке, может быть выражено через поверхностные плотности серной кислоты, воды и водорода. Значение последней из них определяется с помощью уравнения (690). Согласно измерениям Липпмана эта величина отрицательна, когда поверхность находится в своем естественном состоянии (т. е. в состоянии, к которому она стремится, когда внешняя электродвижущая сила не приложена), поскольку σ' растет вместе с $V''-V'$. Если $V''-V'$ равно девяти десятым электродвижущей силы элемента Даниэля и при этом электрод, которому соответствует V'', остается в своем естественном состоянии, то натяжение σ' поверхности другого электрода достигает максимального значения, причем на этой поверхности нет ни избытка, ни недостатка водорода. Именно к такому состоянию стремится поверхность, когда она растянута и электрический ток отсутствует. Электрический ток на единицу вновь образовавшейся поверхности, который мог бы поддерживать растянутую поверхность в постоянном состоянии, численно выражается дробью $Г_а'/a_а$, причем если $Г_а$ отрицательно, то ток направлен от ртути к кислоте.

До сих пор мы большей частью предполагали, что изменениям состояния не препятствуют никакие пассивные сопротивления, кроме тех, которые обращаются в нуль вместе со скоростью процессов, которым они противодействуют. В действительности с пассивными сопротивлениями дело обстоит примерно следующим образом. По-видимому, не существует никаких пассивных сопротивлений электролитическому процессу, в котором ион переносится от одного электрода к другому, кроме тех, которые обращаются в нуль вместе со скоростью процесса. В самом деле, в любом равновесном случае малейшего изменения внешней электродвижущей силы оказывается доста-

---

[88] См. его статью: *Lippmann*. Relations entre les phénomènes électriques et cappilaires.— Ann. Chim. et Phys., 1875, sér. 5, 5, p. 494.

точно, чтобы вызвать (временно) электролитический ток. Но иначе обстоит дело для молекулярных изменений, посредством которых ион вступает в в новые соединения или связи, например когда ион переходит в массу электродов, или выделяется в виде самостоятельной массы, или растворяется (теряя свойства иона) в электролитической жидкости. Благодаря пассивному сопротивлению этим процессам, внешняя электродвижущая сила часто может меняться в широких пределах, не создавая никакого тока, который переносит ион от одной из рассматриваемых масс к другой. Иными словами, величина $V' - V''$ часто может сильно отличаться от величины, получаемой из (686) или (688) при определении значений потенциалов иона, как в случаях I—III. Тем не менее эти уравнения можно считать совершенно точными, когда потенциал иона определяется на поверхности электродов для иона в таком состоянии, в котором он доставляется к поверхности или отбирается от нее электрическим током без каких бы то ни было сопутствующих необратимых процессов. При полном обсуждении свойств поверхности электрода может оказаться необходимым различать (как в отношении поверхностных плотностей, так и в отношении потенциалов) вещество иона в этом состоянии и то же вещество в других состояниях, в которые ион не может переходить (непосредственно) помимо необратимых процессов. Однако подобное разграничение не нужно, если вещество иона может переходить на поверхности электрода из любого состояния, в котором оно находится, в любое другое посредством обратимого процесса.

Формулы (687), (688) дают столько же уравнений, сколько имеется ионов. Однако все они равносильны лишь одному независимому уравнению, которое добавляется к уравнениям, относящимся к независимо меняющимся компонентам электролитической жидкости. Это очевидно из того соображения, что поток любого катиона можно объединить с потоком любого аниона, направленным в ту же сторону, так чтобы не возникал электрический ток, причем это можно рассматривать как поток независимо меняющегося компонента электролитической жидкости.

Общие свойства идеального электрохимического прибора [67]

Когда электрический ток проходит через гальванический или электролитический элемент, состояние этого элемента изменяется. Если все изменения в элементе происходят только во время прохождения тока и все изменения, сопровождающие ток, можно обратить, изменив направление тока, то такой элемент можно назвать идеальным электрохимическим прибором. Электродвижущая сила подобного элемента определяется с помощью приведенных выше уравнений. Однако некоторые из общих соотношений, которым подчиняются подобные устройства, удобно представить в такой форме, где ионы явно не упоминаются.

В самом общем случае можно считать, что элемент подвергается внешним воздействиям четырех различных типов: 1) подвод электричества к одному электроду и отвод того же количества от другого, 2) подвод или отвод некоторого количества тепла, 3) действие силы тяжести, 4) движение поверх-

ностей, ограничивающих прибор, например, при увеличении его объема вследствие выделения газов.

Прирост энергии в элементе всегда равен количеству энергии, которое он получает от внешних источников. Это можно выразить уравнением

$$d\varepsilon = (V' - V'')de + dQ + dW_G + dW_p, \tag{691}$$

где $d\varepsilon$ обозначает прирост внутренней энергии элемента, de — количество электричества, которое через него проходит, V' и V'' — электрические потенциалы масс из одного и того же металла, присоединенных соответственно к аноду и катоду, dQ — теплота, полученная от внешних тел, dW_G — работа, совершаемая силой тяжести, и dW_p — работа, совершаемая давлением, действующим на внешнюю поверхность прибора.

Мы предполагаем, что процесс протекает при таких условиях, что возрастание энтропии в приборе равно энтропии, получаемой им от внешних источников. Единственным внешним источником энтропии является тепло, которое сообщают элементу окружающие его тела. Если мы выразим прирост энтропии в элементе через $d\eta$, а температуру через t, то получим

$$d\eta = dQ/t. \tag{692}$$

Исключая dQ, получаем

$$d\varepsilon = (V' - V'')\,de + t\,d\eta + dW_G + dW_p, \tag{693}$$

или

$$V'' - V' = -\frac{\partial\varepsilon}{\partial e} + t\,\frac{\partial\eta}{\partial e} + \frac{\partial W_G}{\partial e} + \frac{\partial W_p}{\partial e}. \tag{694}$$

Необходимо отметить, что если отбросить условие обратимости этих процессов, т. е. не считать более элемент идеальным электрохимическим прибором, то соотношение (691) не нарушится. Но если, кроме того, предположить для простоты, что температура всех частей элемента одинакова, что *необходимо* в случае идеального электрохимического прибора, то вместо (692) мы получим

$$d\eta \geqslant dQ/t \tag{695}$$

и вместо (693) и (694)

$$(V'' - V')\,de \leqslant -d\varepsilon + t\,d\eta + dW_G + dW_p. \tag{696}$$

Значения отдельных членов правой части уравнения (694) для данного элемента изменяются в зависимости от внешних воздействий, испытываемых этим элементом. Если элемент (вместе с продуктами электролиза) заключен в жесткую оболочку, то последний член исчезает. Членом, связанным с силой тяготения, обычно можно пренебречь. Если тепло не подводится и не отводится, то слагаемое, содержащее $d\eta$, обращается в нуль. Но при расчетах электродвижущей силы, что составляет самое важное применение уравнения (694), обычно удобнее предположить, что температура остается постоянной.

Величинами, выражаемыми членами, содержащими dQ и $d\eta$ в (694), (693) и (696), часто пренебрегают при рассмотрении элементов, температура ко-

торых предполагается постоянной. Иными словами, часто принимается допущение, что при прохождении электрического тока через идеальную электрохимическую систему не происходит ни нагревания, ни охлаждения (за исключением такого нагрева, который можно неограниченно уменьшать, увеличивая время прохождения определенного количества электричества) и что в *любом* элементе выделяется только *тепло*, если исключить процессы вторичной природы, которые не связаны непосредственно и необходимым образом с электролизом.

Это допущение, по-видимому, не имеет никакого достаточного основания. Действительно, легко найти случай, при котором электродвижущая сила полностью определяется членом $t\ \partial\eta/\partial e$ в (694), когда все остальные члены правой части этого уравнения обращаются в нуль. Это имеет место в газовой батарее Грове, заряженной водородом и азотом. В этом случае водород перетекает к азоту,— процесс, который не изменяет энергии элемента, если он протекает при постоянной температуре. Работа, совершаемая внешним давлением, очевидно, отсутствует, работа силы тяготения также равна (или может быть равна) нулю. Тем не менее электрический ток возникает. Работа, совершаемая (или которая может быть совершена) током вне элемента, эквивалентна работе (или части работы), которую можно получить в результате смешивания газов другим способом. Эта величина, как было показано Релеем[89], равна работе, которую можно получить, позволив каждому из газов по отдельности расширяться при постоянной температуре от своего первоначального объема до объема, равного занимаемому обоими газами вместе. Эта же работа равна, как видно из уравнения (278), (279) на с. 158 (см. также с. 161), приращению энтропии системы, умноженному на температуру.

Конструкцию элемента можно изменить таким образом, что азот или другой нейтральный газ не будет нужен. Пусть элемент состоит из U-образной трубки достаточной высоты, и у каждого из ее концов находится чистый водород, но под сильно различающимися давлениями (например, при одной и двух атмосферах соответственно). Эти давления поддерживаются постоянными с помощью поршней соответствующего веса, скользящих в коленах трубки. Разность давлений в газовых массах около того и другого электродов должна быть, разумеется, уравновешена разностью высот двух столбов подкисленной воды. Вряд ли можно сомневаться в том, что подобное устройство будет обладать электродвижущей силой, направленной таким образом, что водород под действием тока переходит из области с большей плотностью в область с меньшей плотностью. Газ, конечно, не может под действием внешней электродвижущей силы перемещаться в противоположном направлении без расхода такого количества (электродвижущей) работы, которое равно механической работе, необходимой для перекачки газа из одного колена трубки в другое. Допустим, что, подобрав соответствующим образом металлические электроды (которые не изменялись бы при прохождении тока), мы смогли бы свести к нулю пассивные сопротивления, так что водород переходил бы обратимо от одной массы к

[89] *Rayleigh.*— Phil. Mag., 1874—1875, 49, p. 311.

другой, не требуя конечного изменения электродвижущей силы. В этом случае электродвижущая сила имела бы единственное возможное значение, которое с очень большой точностью можно представить выражением $t\ \partial\eta/\partial e$. Следует отметить, что хотя сила тяжести играет существенную роль в элементе подобного рода, поддерживая разность давлений в водородных массах, однако электродвижущая сила не может быть приписана силе тяжести, так как работа, совершаемая силой тяжести при переходе водорода из более плотной массы в менее плотную, является отрицательной.

Кроме того, представляется совершенно неправдоподобным, что появление электрического тока, вызванного разностью концентраций растворов солей (как в элементе, содержащем сульфат цинка между цинковыми электродами или сульфат меди между медными электродами, причем концентрация растворов солей у того и другого электродов неодинаковы), как было недавно теоретически и экспериментально исследовано Гельмгольцем и Мозером [90], сводится только к случаям, когда при смешивании растворов различных концентраций выделяется тепло. Действительно, если смешение растворов большей и меньшей концентрации не сопровождается ни выделением, ни поглощением тепла, то электродвижущая сила элементов рассматриваемого типа должна равняться нулю, если она определяется просто уменьшением энергии элемента. Если же смешивание приводит к охлаждению, то указанное правило делает невозможной всякую электродвижущую силу, кроме направленной так, что она стремилась бы повысить разность концентраций. Подобный вывод совершенно не согласуется с теорией этих явлений, данной профессором Гельмгольцем.

Еще более поразительным примером того, что при определении электродвижущей силы a priori необходимо учитывать изменения энтропии в элементе, является система из цинкового и ртутного электродов в растворе сульфата цинка. При растворении цинка в ртути теплота поглощается [91], поэтому при переносе цинка к ртути энергия элемента возрастает, если его температура поддерживается постоянной. Однако в этой системе направление электродвижущей силы совпадает с направлением тока, осуществляющего такой перенос [92]. Эта пара обнаруживает некоторую аномалию, когда ртуть соединена со значительным количеством цинка: электродвижущая сила меняет свое направление, так что этот случай обычно приводится как иллюстрация правила, согласно которому направление электродвижущей силы совпадает с направлением такого тока, который уменьшает энергию элемента, т. е. производит или допускает такие изменения, которые сопровождаются выделением тепла, когда они протекают непосредственно при прохождении тока. Однако, какова бы ни была причина электродвижущей силы, действующей, согласно наблюдениям, в направлении от амальгамы через электролит к цинку (сила, которая по измерениям Гогена составляет лишь одну двадцать пятую часть электродвижущей силы, направленной в противоположную сторону, когда амальгама заменена чистой

---

[90] *Helmholtz*, *Moser*.— Ann. Phys., 1878, **3**, S. 201—216.
[91] *Regnauld J.*— C. r., 1860, **51**, p. 778.
[92] *Gaugain J.*— C. r., 1856, **42**, p. 430.

ртутью), эти аномалии вряд ли могут повлиять на общие выводы, которые мы только и рассматриваем. Пусть электродами элемента являются чистый цинк и амальгама, содержащая цинк в количестве, не большем, чем может раствориться в ртути при температуре эксперимента без потери ртутью ее жидкого состояния, а также пусть единственным изменением (кроме теплового), сопровождающим ток, является перенос цинка от одного электрода к другому — условия, которые могут не выполняться во всех описанных опытах, но которые допустимо принять при теоретическом рассмотрении и которые, конечно, нельзя считать несовместимыми с поглощением тепла при растворении цинка в ртути. Тогда невозможно, чтобы электродвижущая сила была направлена в сторону тока, переносящего цинк от амальгамы к электроду из чистого цинка. В самом деле, поскольку цинк, выделяющийся из амальгамы при электролитическом процессе, мог бы снова непосредственно раствориться, то такое направление электродвижущей силы давало бы возможность получать неопределенное количество электродвижущей работы, а следовательно, и механической работы без каких-либо затрат, кроме расхода тепла при постоянной температуре элемента.

Ни один из рассмотренных нами случаев не охватывает соединений с определенными пропорциями компонентов, и, за исключением элемента с электродами из ртути и цинка, электродвижущие силы очень малы. Можно высказать предположение, что в случае элементов, в которых имеются соединения определенного состава, электродвижущую силу можно вычислить со значительной точностью только по уменьшению энергии, не рассматривая изменения энтропии. Но само явление образования химического соединения не означает, вообще говоря, что есть какая-то возможность получить из совокупности веществ посредством какого угодно процесса такое количество механической работы, которое эквивалентно теплоте, выделяющейся при непосредственном соединении этих веществ.

Так, например, килограмм водорода, сгорая при атмосферном давлении, соединяется с восемью килограммами кислорода, образуя жидкую воду и выделяя количество тепла, которое округленно можно считать равным 34 000 кал [93]. Можно предположить, что газы взяты при температуре 0° С и что вода приведена к той же температуре. *Но этот тепловой эффект не может быть получен при любой температуре.* Очень высокая температура препятствует в большей или меньшей степени соединению этих элементов. Так, согласно Сент-Клер Девиллю [94], температура, получающаяся при сгорании водорода и кислорода, не может намного превышать 2500° С, если вообще способна превышать это значение, так как при этой температуре соединяется меньше половины присутствующих водорода и кислорода. Эти данные относятся к сгоранию при атмосферном давлении. Согласно измерениям профессора Бунзена [95], изучавшего горение в замкнутом пространстве, в химическое соединение вступает лишь одна треть смеси водорода и кислорода при температуре 2850° С и давлении десять атмосфер и лишь немного больше половины, когда температура с помощью добавки

[93] См. *Rühlmann Ch. M.* Handbuch der mechanischen Wärmetheorie, 1876, Bd. 2, S. 290.
[94] *Sainte-Claire Deville.*— C. r., 1856, 44, p. 199; 1867, 64, p. 67.
[95] *Bunsen R. W.*— Ann. Phys., 1867, 131, S. 161—179.

азота понижена до 2024° С, а давление приблизительно до трех атмосфер, *исключая* парциальное давление азота.

Теперь будем считать, что 10 кал при 2500° С обратимо переходят в одну калорию при 4° С и в механическую работу, соответствующую энергии в 9 кал. Поэтому если все 34 000 кал, получаемые при соединении водорода и кислорода при атмосферном давлении, могут быть получены при температуре 2500° С, но не выше, то можно приблизительно оценить, что электродвижущая работа, производимая в идеальном электрохимическом приборе, в котором те же элементы соединяются или разделяются при обычной температуре и атмосферном давлении, составляет девять десятых от 34 000 кал, и теплота, выделяемая или поглощаемая этим прибором, составляет одну десятую от 34 000 кал [96]. Это дало бы, конечно, электродвижущую силу, в точности равную девяти десятым от величины, которая получилась бы при допущении, что все 34 000 кал могут быть обращены в электродвижущую или механическую работу. Однако в соответствии со всеми данными оценочное значение 2500° С (для температуры, при которой, как мы считаем, можно получить всю теплоту сгорания) является слишком высоким [97], и следует полагать, что теоретическое значение электродвижущей силы, необходимой для электролиза воды, значительно меньше девяти десятых той величины, которая получена на основании предположения, что вся энергия, необходимая для процесса, должна быть получена за счет источников электродвижущих сил.

В сущности точно такой же случай мы имеем при электролизе соляной кислоты. Пожалуй, это даже более типичный пример такого процесса, чем электролиз воды. Столь же замечательно явление диссоциации, происходящее при более низкой температуре, так что при 1400° С диссоциирует более половины хлористого водорода [98].

Теплота, получаемая при смешивании газообразного хлористого водорода с водой, и особенно с водой, уже содержащей значительное количество кислоты, по-видимому, может выделяться только при сравнительно низких температурах. Это указывает на то, что теоретическое значение электродвижущей силы, необходимой для электролиза этой кислоты (т. е. электродвижущая сила, которая потребовалась бы для обратимого электрохимического

---

[96] В эти числа не надо вводить поправку на давление атмосферы, так как 34 000 кал соответствуют сгоранию при том же давлении.

[97] Если имеющиеся представления относительно свойств газов при высоких температурах не являются совершенно ошибочными, то можно наметить общий характер процесса (включая сюда самое большее те трудности, которыми пренебрегается при теоретическом обсуждении), посредством которого вода может быть превращена в отделенные друг от друга массы водорода и кислорода без иных затрат, кроме некоторого количества тепла, равного разности энергий вещества в двух состояниях и сообщенного системе при температуре значительно ниже 2500° С. Основными стадиями подобного процесса были бы: 1) испарение воды и нагрев ее до температуры, при которой значительная ее часть диссоциирует, 2) частичное разделение водорода и кислорода путем фильтрации и 3) охлаждение обеих газообразных масс до температуры, при которой пар, содержащийся в них, конденсируется. Несложный расчет показывает, что при таком непрерывном процессе все тепло, отдаваемое в процессе охлаждения продуктов фильтрации, может быть использовано для нагрева вновь поступающей воды.

[98] *Sainte-Claire Deville.*— C. r., 1867, 64, p. 67.

прибора), должно быть значительно меньше ее значения, достаточного, чтобы превратить в электродвижущую работу весь эквивалент тепла, выделяющегося при соединении водорода, хлора и воды с образованием жидкости, подвергающейся электролизу. Подобное предположение, основанное на явлениях, наблюдаемых при непосредственном соединении веществ, подтверждается опытами Фавра, который отметил поглощение тепла в элементе с этой кислотой, подвергающейся электролизу [99]. При этом израсходованная электродвижущая работа была, по-видимому, меньше увеличения внутренней энергии элемента.

В обоих рассмотренных нами случаях образования соединений определенного состава энтропия соединений больше энтропии исходных элементов, и этой разницей ни в коем случае нельзя пренебречь. Это, по-видимому, является скорее правилом, чем исключением, в случае соединений, обладающих меньшей энергией, чем их элементы. Но было бы опрометчивым утверждать, что это правило никогда не нарушается. Заменяя в соединении одно вещество другим, мы можем ожидать большого разнообразия в соотношениях энергии и энтропии.

В некоторых случаях имеется удивительное соответствие между электродвижущей силой элемента и степенью уменьшения его энергии на единицу количества электричества, прошедшего через него, при постоянной температуре. Достойным внимания примером подобного соответствия является элемент Даниэля. Может быть, его следует считать весьма важным случаем, так как он обладает наиболее постоянной электродвижущей силой из всех общеупотребительных элементов и лучше всего удовлетворяет условиям обратимости. Если воспользоваться приведенными выше обозначениями (ср. (691)), но заменить бесконечно малые разности конечными, то, согласно измерениям Фавра [100], для каждого растворенного эквивалента цинка (32,6 кг), выражая энергию в калориях, имеем $(V'' - V')\,\Delta e = 24\,327$ кал, $\Delta\varepsilon = -25\,394$ кал, $\Delta Q = -1067$ кал. Следует отметить, что электродвижущая работа, производимая элементом, приблизительно на четыре процента меньше уменьшения энергии в элементе [101]. Значение ΔQ, которое, будучи отрицательным, выражает теплоту, выделяющуюся в этом элементе при очень большом внешнем сопротивлении, было определено непосредственными измерениями, и, по-видимому, в него не была внесена поправка на сопротивление самого элемента. Такая поправка должна была бы уменьшить величину $-\Delta Q$ и увеличить значение $(V'' - V')\Delta e$, которое получается при вычитании $-\Delta Q$ из $-\Delta\varepsilon$.

В элементе Грове при некоторых условиях, по-видимому, не происходит ни нагревания, ни охлаждения. Действительно, Фавр нашел, что в зависи-

---

[99] *Favre P. A.*— Mém. Savants Étrang., sér. 2, 25, N 1, p. 142 или C. r., 1871, **73**, p. 973. Цифры, полученные Фавром, будут даны ниже вместе с другими по этому же вопросу.

[100] См. *Favre P. A.*— Op. cit., p. 90 или C. r., 1869, **69**, p. 35, где числовые величины несколько иные.

[101] При сравнении опытных данных различных физиков в некоторых случаях получалось более близкое соответствие. См. *Wiedemann G. H.* Galvanismus... Zweite Auflage, Bd. 2, § 1117, 1118.

мости от той или иной концентрации азотной кислоты происходит иногда разогревание, а иногда охлаждение [102]. Если не наблюдается ни то ни другое, то электродвижущая сила этого элемента, разумеется, в точности равна уменьшению его энергии, соответствующему единице прошедшего электричества. Однако такое совпадение гораздо менее важно, чем тот факт, что наблюдалось поглощение тепла. Так, Фавр в случае кислоты, содержащей около семи эквивалентов воды ($HNO_6 + 7HO$) [$HNO_3 + 3^1/_2H_2O$], нашел $(V''-V')\Delta e = 46\,781$ кал, $\Delta\varepsilon = 41\,824$ кал, $\Delta Q = 4957$ кал, а с кислотой, содержащей около одного эквивалента воды, ($HNO_6 + HO$) [$HNO_3 + {}^1/_2H_2O$], $(V'' - V')\,\Delta e = 49\,847$ кал, $\Delta\varepsilon = -52\,714$ кал, $\Delta Q = -2867$ кал. Первый пример показывает, что количество тепла, поглощаемого этим элементом, не мало́ и что электродвижущая сила приблизительно на одну восьмую больше, чем дает расчет на основании уменьшения энергии элемента.

Такое поглощение тепла в элементе Фавр наблюдал и в других случаях, в которых химические процессы были гораздо проще.

Его опыты с электродами из кадмия и платины, погруженными в соляную кислоту, дают [103]

$$(V'' - V')\,\Delta e = 9256 \text{ кал}, \qquad \Delta\varepsilon = -8258 \text{ кал},$$
$$\Delta W_p = -290 \text{ кал}, \qquad \Delta Q = 1288 \text{ кал}.$$

В этом случае электродвижущая сила приблизительно на одну шестую больше, чем по расчету, на основании уменьшения энергии элемента с учетом работы, совершенной против атмосферного давления.

Для электродов из цинка и платины в той же самой кислоте одна серия экспериментов дает [104]

$$(V'' - V')\,\Delta e = 16\,950 \text{ кал}, \qquad \Delta\varepsilon = -16\,189 \text{ кал},$$
$$\Delta W_p = -290 \text{ кал}, \qquad \Delta Q = 1051 \text{ кал},$$

а более поздняя серия опытов [105]

$$(V'' - V')\,\Delta e = 16\,738 \text{ кал}, \qquad \Delta\varepsilon = -17\,702 \text{ кал},$$
$$\Delta W_p = -290 \text{ кал}, \qquad \Delta Q = -674 \text{ кал}.$$

При электролизе соляной кислоты в элементе с пористой перегородкой Фавр нашел [106]

$$(V' - V'')\,\Delta e = 34\,825 \text{ кал}, \qquad \Delta Q = 2113 \text{ кал},$$

---

[102] *Favre P. A.*— Op. cit., p. 93 или C. r., 1869, 69, p. 37; 1871, 73, p. 893.

[103] *Favre P. A.*— C. r., 1869, 68, p. 1305. Общее количество тепла, выделившегося во всей цепи (включая элемент), когда вся работа электродвижущих сил превращается в тепло, было установлено непосредственным опытом. Найденную величину 7968 кал можно, очевидно, представить как $(V'' - V')\,\Delta e - \Delta Q$, а также как $-\Delta\varepsilon + \Delta W_p$ (см. (691)). Значение $(V'' - V')\Delta e$ получается, если прибавить сюда ΔQ, а значение $-\Delta\varepsilon$ получается, если прибавить $-\Delta W_p$; последнюю величину легко вычислить, так как она соответствует выделению одного килограмма водорода.

[104] Ibidem.

[105] *Favre P. A.*— Mém. Savants Étrang., loc. cit., p. 145.

[106] Ibid., p. 142.

причем

$$\Delta\varepsilon - \Delta W_p = 36\,938 \text{ кал.}$$

Мы не можем приписать величине ΔW_p какое-то точное значение, так как количество хлора, выделяющегося в виде газа, не было установлено. Однако значение $-\Delta W_p$ должно лежать между 290 и 580 кал и, по-видимому, ближе к первой из этих цифр.

Большую разницу между результатами этих двух серий экспериментов, проведенных с электродами из цинка и платины в соляной кислоте, наиболее естественно объяснить, предположив, что условия опытов были не совсем одинаковы либо в отношении концентрации кислоты, либо в степени замещения цинка водородом [107]. Во всех этих случаях важно отметить, что существуют условия, при которых в гальваническом или электролитическом элементе поглощается тепло и, таким образом, электродвижущая сила гальванического элемента оказывается больше, чем это соответствует уменьшению его энергии, а при проведении электролиза требуется меньшая электродвижущая сила, чем по расчету на основании возрастания энергии этого элемента, особенно если принимать во внимание работу, совершаемую против атмосферного давления.

Следует отметить, что во всех этих опытах величина, обозначаемая ΔQ (которая в данном вопросе является критической величиной), определялась путем непосредственных измерений тепла, поглощаемого или выделяемого данным элементом, помещенным в калориметр отдельно от других предметов. С помощью реостата, находящегося вне калориметра, создавалось настолько большое сопротивление цепи, что по сравнению с ним сопротивление самого элемента было несущественным, и поправка на это сопротивление, по-видимому, ни в одном опыте не вносилась. За исключением ошибки, возникающей благодаря этому обстоятельству, которая должна была во всех случаях уменьшать теплоту, поглощаемую элементом (или увеличивать выделяющуюся теплоту), вероятная ошибка в величине ΔQ должна быть весьма незначительной по сравнению с ошибками в величинах $(V' - V'')\Delta e$ или $\Delta\varepsilon$, которые, вообще говоря, находятся сравнением различных калориметрических измерений значительно бóльших количеств тепла.

Рассматривая приведенные цифры, следует помнить, что при выделении газообразного водорода процесс, вообще говоря, далек от обратимого. В идеальном электрохимическом приборе те же изменения в элементе произвели бы гораздо большее количество работы электродвижущих сил или привели бы к гораздо меньшему поглощению. И в том и в другом случае

---

[107] Следовало бы, возможно, отметить, что в пространной работе, опубликованной в 1877 г. в Mém. Savants Étrang., где Фавр, вероятно, собрал наиболее важные и наиболее точные, по его мнению, результаты своих опытов, он не упоминает о поглощении тепла в элементе такого типа или в подобном элементе, в котором вместо цинка взят кадмий. Можно считать это указанием на предпочтение, оказываемое этим опытам перед последними, в которых обнаруживалось выделение тепла. На чем бы, однако, ни было основано это предпочтение, оно вряд ли может лишать значения поглощение тепла, которое много раз непосредственно наблюдалось. См. C. r., 1869, 68, p. 1305.

величина ΔQ должна быть значительно больше, чем в неидеальном приборе, причем разница, по-видимому, измеряется тысячами калорий [108].

В гальванических или электролитических элементах часто случается, что ионы, выделяющиеся на одном из электродов, частично превращаются в газ, частично поглощаются электролитической жидкостью, а частично — электродом. В подобных случаях незначительное изменение условий, не влияющее заметным образом на электродвижущую силу, приводит к тому, что все вещество иона выделяется одним из трех указанных способов, если только ток достаточно слаб. Это вносит значительное отличие в изменение энергии в элементе, и, разумеется, электродвижущую силу нельзя во всех этих случаях рассчитывать на основании только одного изменения энергии. Поправка на работу, совершаемую против атмосферного давления, когда ион выделяется в виде газа, не помогает объяснить такое различие. Из более тщательного рассмотрения следует, что эта поправка, как правило, увеличивает расхождение между значениями электродвижущей силы. Не совсем ясно также, какой из этих случаев следует считать нормальным и какой следует отбросить как содержащий вторичные процессы [109].

Случаем, когда совершенно исключены вторичные процессы, следует считать тот, когда вещество иона тождественно веществу электрода, на котором он откладывается или с которого он переходит в электролитическую

---

[108] Кроме элемента Грове, в котором протекают довольно сложные реакции, наиболее заметное поглощение тепла наблюдается при электролизе соляной кислоты. Этот случай заслуживает внимания, так как опытные данные подтверждают предположения, сделанные на основании свойств веществ в других условиях (см. с. 338). Кроме упомянутых выше обстоятельств, стремящихся уменьшить наблюдаемое поглощение тепла, следует отметить еще одно, которое составляет особенность данного случая.

Электролиз проводился в элементе с пористой перегородкой, предотвращающей соприкосновение между хлором и водородом, растворенными в жидкости. В предыдущей серии экспериментов было обнаружено (Mém. Savants Étrang, loc. cit., p. **131** или C. r., 1868, 66, p. 1231), что весьма значительное количество тепла может выделяться при химическом соединении растворенных газов. В элементе без перегородки вместо поглощения имело место выделение тепла, которое иногда превышало 5000 кал. Поэтому, если перегородка не выполняет своего назначения вполне безукоризненно, то это может привести только к уменьшению величины ΔQ.

По-видимому, по крайней мере значительная часть хлора поглощается электролитической жидкостью. Возможно, что небольшие изменения условий опыта, например понижение давления, могли бы вызвать выделение большей части хлора в виде газа, не влияя заметно на электродвижущую силу. Растворение хлора в воде протекает с некоторыми аномалиями и может сопровождаться сложными реакциями, но, по-видимому, всегда сопровождается весьма значительным выделением тепла (см. Berthelot. — C. r., 1873, **76**, p. 1514). Если рассматривать выделение хлора в виде газа как нормальный процесс, то можно предположить, что поглощение тепла в элементе сильно уменьшалось благодаря удержанию хлора в растворе.

При некоторых условиях электролиз разбавленной соляной кислоты сопровождается выделением кислорода. В рассмотренных нами опытах этого, по-видимому, не происходит в сколько-нибудь значительной степени. Но поскольку выделение кислорода все же может наблюдаться, мы можем рассматривать его как результат электролиза воды. Значение факта поглощения тепла от этого не уменьшается.

[109] Следует отметить, что, применяя формулы (694) и (696), мы не должны делать различие между *первичными* и *вторичными* процессами. Единственное ограничение общности этих формул зависит от *обратимости* процессов, но это ограничение не относится к уравнению (696).

среду. Однако даже в этом случае не удается избежать трудностей, связанных с тем, что вещество может находиться в различных формах. Если температура опыта соответствует точке плавления металла, из которого состоят ион и электрод, то небольшое изменение температуры приводит к тому, что ион откладывается в твердом или жидком состоянии или, если ток проходит в противоположном направлении, ион берется из твердого или из жидкого тела. Это приводит к значительной разнице в изменениях энергии, а потому получаются и различные значения электродвижущей силы при температурах выше и ниже точки плавления металла, если мы не учитываем также изменения энтропии. Опытные данные не подтверждают существования подобных различий [110], и если мы учтем изменения энтропии, как это сделано в уравнении (694), то, очевидно, убедимся, что никаких изменений быть не должно, поскольку члены $\partial\varepsilon/\partial e$ и $t\,\partial\eta/\partial e$ зависят от одной и той же разности, а именно от теплоты плавления электрохимического эквивалента металла. Действительно, если бы существовало такое различие, то было бы легко построить систему, с помощью которой тепло, выделяемое металлом при переходе из жидкого состояния в твердое, можно было бы преобразовать в работу электродвижущей силы (а следовательно, и в механическую работу) без других превращений.

Можно считать, что приведенных примеров достаточно, чтобы показать, что при определении электродвижущей силы гальванического или электролитического элемента необходимо принимать во внимание и другие соображения, а не только одно изменение энергии (если температура предполагается постоянной) или только поправку на работу, которая может совершаться внешним давлением и силой тяжести. Однако зависимости, выражаемые уравнениями (693), (694) и (696), можно представить более краткими формулами.

Если мы положим, как на с. 94,

$$\psi = \varepsilon - t\eta,$$

то для любой постоянной температуры имеем

$$d\psi = d\varepsilon - t d\eta,$$

---

[110] Рауль делал опыты с гальваническим элементом, один из электродов которого (висмутовый) соприкасался с фосфорной кислотой, содержащей растворенный фосфат висмута (см. *Raoult.*— C. r., 1869, 68, p. 643). При плавлении этого металла поглощается 12,64 кал на килограмм, или 885 кал на эквивалент (70 кг), в то время как элемент Даниэля дает на один эквивалент металла около 24 000 кал работы электродвижущих сил. Вследствие этого переход висмута из твердого в жидкое состояние должен вызвать изменение электродвижущей силы на 0,037 величины, соответствующей элементу Даниэля, если электродвижущая сила зависела бы только от энергии элемента. Однако в опытах Рауля не было обнаружено внезапного скачка электродвижущей силы в тот момент, когда изменялось агрегатное состояние висмута. Было найдено, что изменение температуры электрода приблизительно от пятнадцати градусов выше точки плавления до пятнадцати градусов ниже этой точки вызывает изменение электродвижущей силы, которое составляет лишь 0,002 величины электродвижущей силы элемента Даниэля.

Опыты со свинцом и оловом дали аналогичные результаты.

а для любого идеального электрохимического прибора, температура которого поддерживается постоянной,

$$V'' - V' = -\frac{d\psi}{de} + \frac{dW_G}{de} + \frac{dW_p}{de}, \qquad (697)$$

и для любого элемента при условии, что его температура всюду однородна и постоянна,

$$(V'' - V')\, de \leqslant -d\psi + dW_G + dW_p. \qquad (698)$$

В элементе обычных размеров можно пренебречь работой, совершаемой силой тяжести, а также неравенством давлений в различных участках элемента. Если давление, а также температура поддерживаются однородными и постоянными и мы положим, как на с. 96, что

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv,$$

где p обозначает давление в элементе, а v — его общий объем (включая продукты электролиза), то мы имеем

$$d\zeta = d\varepsilon - t\,d\eta + p\,dv,$$

и для идеального электрохимического прибора [68]

$$V'' - V' = -d\zeta/de, \qquad (699)$$

или для произвольного элемента

$$(V'' - V')\, de \leqslant -d\zeta. \qquad (700)$$

СОДЕРЖАНИЕ*

ГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ЖИДКОСТЕЙ

Величины и соотношения, которые будут изображаться на диаграммах 9
Основная идея и общие свойства диаграмм 11
Сравнение диаграммы энтропия-температура с обычно применяемыми диаграммами 16
Соображения, не зависящие от природы рассматриваемого тела 16
Случай идеального газа 19
Случай конденсирующихся паров 21
Диаграммы, на которых изохоры, изобары, изотермы, линии постоянной энергии и изоэнтропы для идеального газа являются прямыми линиями 24
Диаграмма объем-энтропия 28
Расположение изохор, изобар, изотерм и изоэнтроп в окрестности точки 36

МЕТОД ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПОМОЩИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Изображение объема, энтропии, энергии, давления и температуры 40
Свойства той части поверхности, которая соответствует негомогенным состояниям 41
Свойства поверхности, связанные с устойчивостью термодинамического равновесия 45
Основные особенности термодинамической поверхности для веществ, которые могут находиться в твердом, жидком и парообразном состояниях 50
Проблемы, связанные с поверхностью рассеянной энергии 56

О РАВНОВЕСИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Предварительное замечание о роли энергии и энтропии в теории термодинамических систем 61

Критерии равновесия и устойчивости

Формулировка критериев 62
Значение термина *возможные изменения* 63
Пассивные сопротивления 63
Применимость критериев 64

Условия равновесия соприкасающихся гетерогенных масс без учета сил тяготения, электрических сил, изменения формы твердых тел и поверхностного натяжения

Постановка задачи 67
Условия равновесия между первоначально существующими гомогенными частями системы 68

---

*Приводим содержание, составленное самим Гиббсом к его термодинамическим работам.

Значение термина *гомогенный* 68
Вариация энергии гомогенной массы 68
Выбор веществ, рассматриваемых в качестве компонентов. Действительные и возможные компоненты 68
Вывод частных условий равновесия при условии, что все части системы содержат одни и те же компоненты 69
Определение потенциалов составляющих веществ в различных гомогенных массах 71
Случай, когда некоторые вещества в определенной части системы являются только возможными компонентами 71
Вид частных условий равновесия, когда некоторые вещества, рассматриваемые как компоненты разных масс, могут превращаться друг в друга 73
Условия, соответствующие возможному образованию масс, отличных от первоначально присутствующих 75
Невозможность рассмотрения очень малых масс методом, применимым для масс значительных размеров 80
В каком смысле можно считать, что формула (52) выражает искомые условия . 81
Условие (53) является всегда достаточным для равновесия, но не всегда необходимым 82
Масса, для которой условие (53) не удовлетворяется, является, по крайней мере *практически*, неустойчивой. (Это условие обсуждается позже, в главе «Об устойчивости», см. с. 104.) 83
Влияние затвердевания любой части системы 84
Влияние дополнительных уравнений связи 87
Влияние диафрагмы (равновесие осмотических сил) 88

Фундаментальные уравнения

Определение и свойства 90
О величинах ψ, χ, ζ 94
Выражение критерия равновесия с помощью величины ψ 94
Выражение критерия равновесия в некоторых случаях с помощью величины ζ 96

Потенциалы

Независимость значения потенциала вещества данной массы от других веществ, которые можно выбрать для описания состава этой массы 97
Определение потенциала, которое делает это свойство очевидным 97
Возможность различить в одной и той же гомогенной массе потенциалы, соответствующие неопределенному числу веществ, причем каждый из этих потенциалов имеет вполне определенное значение. Потенциалы различных веществ в одной и той же гомогенной массе связаны между собой теми же уравнениями, которые существуют между единичными количествами этих веществ 98
Значения потенциалов зависят от произвольных постоянных, содержащихся в определении энергии и энтропии каждого простого вещества 99

Сосуществующие фазы

Определение *фаз*; *сосуществующие фазы* 100
Число независимых изменений, возможных в системе сосуществующих фаз . . 100
Случай $n+1$ сосуществующих фаз 101
Случай, когда число сосуществующих фаз меньше чем $n+1$ 103

Внутренняя устойчивость гомогенных жидкостей, следующая из фундаментальных уравнений

Общее условие абсолютной устойчивости 104
Другие формы этого условия 107

Устойчивость по отношению к непрерывным изменениям фазы 109
Условия, характеризующие границы такой устойчивости. 116

Геометрические иллюстрации

Поверхности, на которых состав рассматриваемого тела постоянен 118
Поверхности и кривые, на которых состав рассматриваемого тела изменяется, а температура и давление тела постоянны 121

Критические фазы

Определение 132
Число независимых изменений, возможных для критической фазы при условии, что фаза остается критической 133
Аналитическое выражение условий, характеризующих критические фазы; расположение критических фаз по отношению к границам устойчивости 133
Изменения, возможные при различных условиях в состоянии некоторой массы, первоначально находившейся в критической фазе 134

О значениях потенциалов, когда количество одного из компонентов очень мало 137

О некоторых вопросах, относящихся к молекулярному строению тел

Непосредственно участвующие в реакции и элементарные компоненты 140
Фазы рассеянной энергии 142
Катализ; идеальный каталитический агент 143
Фундаментальное уравнение для фаз рассеянной энергии можно получить из фундаментального уравнения более общего вида 144
Фазы рассеянной энергии иногда могут быть единственными фазами, существование которых можно подтвердить экспериментально 144

Условия равновесия гетерогенных масс под действием силы тяжести

Эта задача рассматривается двумя разными методами:
Элементы объема считаются переменными 146
Элементы объема считаются фиксированными 149

Фундаментальные уравнения идеальных газов и газовых смесей

Идеальный газ 152
Идеальная газовая смесь; закон Дальтона 156
Некоторые заключения о потенциалах в жидкостях и твердых телах 166
Соображения относительно возрастания энтропии при диффузионном смешивании газов 167
Фазы рассеянной энергии идеальной газовой смеси, компоненты которой химически реагируют друг с другом 170
Газовые смеси с превращающимися компонентами 174
Случай перекиси азота 176
Фундаментальные уравнения для равновесных фаз 184

Твердые тела

Условия внутреннего и внешнего равновесия твердых тел, находящихся в контакте с жидкостями, по отношению ко всем возможным состояниям деформации твердых тел 186
Описание деформации с помощью девяти частных производных 187

Вариация энергии в элементе твердого тела 187
Вывод условий равновесия 188
Обсуждение условия, которое соответствует растворению твердого тела 195
Фундаментальные уравнения для твердых тел 203
О твердых телах, поглощающих жидкости 215

Теория капиллярности

Поверхности разрыва между жидкими массами

Предварительные замечания; поверхности разрыва; разделяющая поверхность . . 219
Обсуждение проблемы; частные условия равновесия для смежных масс, относящиеся к температуре и потенциалам, которые были получены ранее. остаются справедливыми и при учете поверхности разрыва; поверхностная энергия и энтропия; поверхностные плотности компонентов; общее выражение для вариации поверхностной энергии; условие равновесия по отношению к давлениям в смежных массах 220
Фундаментальные уравнения для поверхностей разрыва между жидкими массами 229
Экспериментальное определение таких уравнений 232
Фундаментальные уравнения для плоских поверхностей 233
Устойчивость поверхностей разрыва:
1) по отношению к изменениям природы поверхности 237
2) по отношению к изменениям формы поверхности 242
О возможности образования жидкости другой фазы внутри гомогенной жидкости 252
О возможности образования на поверхности соприкосновения двух различных гомогенных жидкостей новой и отличающейся от них жидкой фазы 258
Замена потенциалов на давления в фундаментальных уравнениях поверхностей . . . 264
Тепловые и' механические соотношения, выполняющиеся при растяжении поверхностей разрыва 268
Непроницаемые пленки 274
Условия внутреннего равновесия для системы гетерогенных жидких масс с учетом влияния поверхностей разрыва и силы тяготения 275
Условия устойчивости 283
О возможности образования новой поверхности разрыва в том месте, где встречаются несколько поверхностей разрыва 285
Условия устойчивости жидкостей по отношению к образованию новой фазы вдоль линии пересечения трех поверхностей разрыва 288
Условия устойчивости жидкостей по отношению к образованию новой фазы у точки, где сходятся вершины четырех различных масс 295
Жидкие пленки 297
Определение элемента пленки 298
Можно, вообще говоря, считать, что каждый элемент находится в состоянии равновесия; равновесные свойства элемента, достаточно толстого, чтобы его внутренняя часть проявляла свойства массы вещества; условия, при которых растяжение пленки не вызывает возрастания натяжения; если пленка содержит более одного компонента, не принадлежащего смежным массам, то растяжение, вообще говоря, вызывает увеличение поверхностного натяжения; значение упругости пленки, полученное из фундаментальных уравнений поверхностей и масс; упругость, доступная для наблюдений 298
Упругость пленки не обращается в нуль в том предельном случае, когда внутренняя часть пленки теряет свойства массы вещества, однако при этом развивается неустойчивость определенного типа 302
Приложение условий равновесия, полученных для системы, которая испытывает действие силы тяжести (с. 279—280), к случаю жидкой пленки 303

Об образовании жидких пленок и о процессах, приводящих к их разрушению; черные пятна в пленках мыльной воды 304

Поверхности разрыва между твердыми телами и жидкостями

Предварительные замечания 310
Условия равновесия для изотропных твердых тел 312
Влияние силы тяжести 315
Условия равновесия в случае кристаллов 317
Влияние силы тяжести 319
Ограничения 319
Условия равновесия для линии, на которой соприкасаются три различные массы, одна из них является твердой 321
Общие соотношения 324
Другой метод и другие обозначения 324

Электродвижущая сила

Изменение условий равновесия при учете электродвижущей силы 327
Уравнение потоков; ионы; электрохимические эквиваленты 327
Условия равновесия 328
Четыре случая 329
Электрометр Липпмана 332
Ограничения, обусловленные пассивными сопротивлениями 332
Общие свойства идеального электрохимического прибора 333
Обратимость как критерий идеальности. 333
Определение электродвижущей силы по изменениям, происходящим в элементе; видоизменение полученной формулы в случае неидеального прибора 334
Если температура элемента считается постоянной, то недопустимо пренебрегать изменениями энтропии вследствие поглощения или выделения тепла; доказательство этого утверждения для газовой батареи Грове, заряженной водородом и азотом 335
для случая токов, вызванных разностями концентраций электролита 335
и для электродов из цинка и ртути в растворе сульфата цинка 336
То же самое справедливо, когда химические процессы протекают при определенных пропорциях; реагирующих веществ, что показано рассуждениями a priori, основанными на явлениях, наблюдаемых при непосредственном соединении элементов воды или соляной кислоты 337
а также при поглощении тепла, что многократно наблюдалось Фавром в гальванических или электролитических элементах 340
Различия физических состояний, в которых выделяется ион, не меняют величины электродвижущей силы, если фазы являются сосуществующими; опыты Рауля 342
Другие формулы для электродвижущей силы 344

II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ, РАЗРАБОТАННЫЕ СО СПЕЦИАЛЬНЫМ ПРИМЕНЕНИЕМ К РАЦИОНАЛЬНОМУ ОБОСНОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Обычная точка зрения при изучении механики состоит в том, что внимание уделяется главным образом изменениям, происходящим с течением времени в данной системе. Основной задачей является определение состояния системы, т. е. конфигурации и скоростей, в любой требуемый момент времени, если ее состояние (эти величины) задано в какой-то один момент времени и если основные уравнения описывают изменения, непрерывно происходящие в системе. Такие исследования часто упрощаются при рассмотрении состояний системы, отличающихся от тех, через которые она действительно или по предположению проходит; но наше внимание обычно ограничивается лишь состояниями, бесконечно мало отличающимися от тех, которые рассматриваются как реально возможные.

Для некоторых целей, однако, желательно принять более широкую точку зрения. Можно представить себе большое число систем одинаковой природы, отличающихся друг от друга конфигурациями и скоростями, которыми они обладают в данный момент, и отличающихся не только бесконечно мало, но может быть и так, что охватывается каждая возможная комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить задачу не так, чтобы следить за отдельной системой во всех последовательно проходимых ею конфигурациях, а чтобы определить, как будет распределено полное число систем по различным возможным конфигурациям и скоростям в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени. При таком исследовании основным уравнением является уравнение, определяющее скорость изменения числа систем, заключенных в любых бесконечно малых интервалах конфигураций и скоростей.

Такие исследования Максвелл назвал *статистическими*. Они принадлежат к разделу механики, обязанному своим происхождением стремлению объяснить законы термодинамики, исходя из принципов механики, и основанному главным образом Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом. Первые исследования в этой области были в действительности несколько у́же, чем описано выше, так как они относились скорее к частицам системы, чем к не-

зависимым системам. В дальнейшем статистические исследования были перенесены на изучение фаз (или состояний, т. е. конфигураций и скоростей), сменяющих друг друга в данной системе с течением времени. Явное рассмотрение большого числа систем и их распределения по фазам, а также постоянства или изменений этого распределения с течением времени впервые встречается, вероятно, в статье Больцмана «Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jakobi's Prinzip des letzten Multiplikators» (1871).

Но, несмотря на то что возникновение статистической механики исторически обусловлено исследованиями в области термодинамики, она, очевидно, в высшей степени заслуживает независимого развития как в силу изящества и простоты своих принципов, так и потому, что она приводит к новым результатам и проливает новый свет на старые истины в областях, совершенно чуждых термодинамике. Более того, независимое изучение этого раздела механики, по-видимому, дает наилучшую основу для изучения рациональной термодинамики и молекулярной механики.

Законы термодинамики, установленные эмпирически, выражают приблизительное и вероятное поведение систем, состоящих из большого числа частиц, или, точнее говоря, они выражают законы механики для этих систем так, как они проявляются для существ, которые не обладают достаточно тонким восприятием, позволяющим им оценивать величины порядка тех, что относятся к отдельным частицам, и которые не могут повторять свои эксперименты столь часто, чтобы получать какие-либо результаты, кроме наиболее вероятных. Законы статистической механики применимы к консервативным системам с произвольным числом степеней свободы и являются точными. Отсюда не следует, что эти законы труднее установить, нежели приближенные законы для систем с очень большим числом степеней свободы или для специальных классов таких систем. Скорее верно обратное, так как мы можем не отвлекаться от существенных особенностей рассматриваемой системы и вместе с тем вынуждены довольствоваться предположением, что пренебрежение некоторыми величинами и обстоятельствами не скажется на результатах. Законы термодинамики легко получить из принципов статистической механики, неполным выражением которых они являются, но сами по себе эти принципы служат довольно-таки слепым проводником в наших поисках этих законов. В этом, вероятно, и заключается главная причина медленного развития рациональной термодинамики по сравнению с быстрым выводом следствий из ее законов, установленных эмпирически. К этому необходимо добавить, что рациональное обоснование термодинамики относится к такому разделу механики, основные понятия, принципы и характерные операции которого были непривычными для исследователей, работавших в области механики.

Следовательно, можно быть совершенно уверенным, что ничто так не способствует ясному пониманию связи термодинамики с рациональной механикой и интерпретации наблюдаемых явлений с точки зрения молекулярного строения тел, как изучение основных понятий и принципов того раздела механики, с которым термодинамика наиболее тесно связана.

Более того, мы избежим серьезнейших затруднений, если, отказываясь

от попыток выработать гипотезы о строении материальных тел, воспользуемся статистическими методами исследования как разделом рациональной механики. При настоящем состоянии науки едва ли можно разработать динамическую теорию молекулярного взаимодействия, которая охватывала бы явления термодинамики, излучения и электрические явления, присущие совокупности атомов. Однако всякая теория, не учитывающая все эти явления, очевидно, является неполноценной. Даже если ограничиться чисто термодинамическими явлениями, то не избежать трудностей в столь простом вопросе, как число степеней свободы двухатомного газа. Хорошо известно, что, хотя теория приписывает каждой молекуле такого газа шесть степеней свободы, в опытах по определению удельной теплоемкости мы обнаруживаем не более пяти степеней свободы. Несомненно, на ненадежном фундаменте стоит тот, кто основывает свою работу на гипотезах о строении вещества.

Затруднения этого рода удержали автора от попыток объяснить тайны природы и заставили его удовлетвориться более скромной задачей вывода некоторых более очевидных положений, относящихся к статистическому разделу механики. При таком подходе уже не может быть ошибки в отношении согласия гипотез и явлений природы, ибо в этом отношении ничего и не предполагается. Единственной ошибкой, в которую можно впасть, является недостаточное согласие между предпосылками и выводами, но можно надеяться, что при некоторой осторожности этого удастся избежать.

Содержание настоящего тома в значительной мере составляют результаты, полученные упомянутыми выше исследователями, хотя точка зрения и расположение материала могут быть другими. Эти результаты, предлагавшиеся публике один за другим в порядке их открытия, в их первоначальном изложении по необходимости были расположены не самым логичным образом.

В первой главе рассматривается упомянутая выше общая задача и устанавливается уравнение, которое можно назвать основным уравнением статистической механики. В частном случае это уравнение определяет условие статистического равновесия, т. е. условие, которому должно удовлетворять распределение системы по фазам, чтобы оставаться неизменным во времени. В общем случае основное уравнение допускает интегрирование, в результате которого получается принцип, который в зависимости от различных точек зрения может быть назван принципом сохранения фазовой плотности, фазового объема или вероятности фазы.

Во второй главе принцип сохранения вероятности фазы применяется к «теории ошибок» для нахождения фаз системы в условиях, когда произвольные постоянные интегралов уравнений движения [1] определены с некоторой ошибкой. В этом приложении мы не выходим за пределы обычных приближений; иными словами, принцип сохранения вероятности фазы, который является точным, сочетается с теми приближенными соотношениями, которые обычно применяются в «теории ошибок».

В третьей главе принцип сохранения фазового объема применяется к интегрированию дифференциальных уравнений движения. Это позволяет, как показал Больцман, найти «последний множитель» Якоби.

В четвертой и последующих главах мы возвращаемся к рассмотрению статистического равновесия и фокусируем внимание на консервативных си-

стемах. В особенности рассматриваются ансамбли систем, в которых показатель (т. е. логарифм) вероятности фазы является линейной функцией энергии. Это распределение, благодаря той исключительно важной роли, которую оно играет в теории статистического равновесия, я решился назвать *каноническим*, а делитель энергии — *модулем* распределения. Модули ансамблей обладают свойствами, аналогичными свойствам температуры в том отношении, что равенство модулей является условием равновесия по отношению к обмену энергией, если такой обмен возможен.

Мы получаем дифференциальное уравнение, относящееся к средним по ансамблю значениям, которое идентично по форме основному дифференциальному уравнению термодинамики, причем средний показатель вероятности фазы, взятый с обратным знаком, соответствует энтропии, а модуль — температуре.

Для среднего квадрата флюктуаций энергии получается величина, которая является исчезающе малой по сравнению с квадратом средней энергии, когда число степеней свободы неограниченно возрастает. Следовательно, если ансамбль систем, число степеней свободы которых имеет тот же порядок величины, что и число молекул в телах, с которыми мы экспериментируем, распределен канонически, то в наблюдениях он будет выглядеть как ансамбль систем с одинаковой энергией.

При дальнейшем развитии темы нам встречаются и другие величины, которые при очень большом числе степеней свободы практически совпадают с модулем и со средним показателем канонического ансамбля, взятым с обратным знаком, и которые, следовательно, также можно считать соответствующими температуре и энтропии. Однако если число степеней свободы не очень велико, то это соответствие является неполным, и эти величины не обладают никаким преимуществом, за исключением того, что их определения выглядят проще, чем определения упомянутых выше величин. В главе XIV вопрос о термодинамических аналогиях рассматривается более подробно.

Наконец, в главе XV полученные ранее результаты подвергаются такой модификации, которая необходима, когда рассматриваются системы, состоящие из совершенно одинаковых частиц, или, возможно, из частиц различных сортов, внутри каждого из которых частицы тождественны между собой, и когда одно из рассматриваемых изменений заключается в изменении числа частиц различных сортов, содержащихся в системе. Если бы наша цель заключалась только в формулировке законов природы, то это предположение было бы естественней ввести раньше. Однако мы предпочли четко отделить чисто термодинамические законы от тех специальных модификаций, которые относятся скорее к теории свойств вещества.

Дж. В. Г.

Нью-Хейвен, декабрь 1901.

Глава I
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ ФАЗОВОГО ОБЪЕМА

Мы будем использовать гамильтонову форму уравнений движения системы с n степенями свободы, обозначая через $q_1, \ldots, q_n$ (обобщенные) координаты, через $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$ (обобщенные) скорости и через

$$F_1 dq_1 + F_2 dq_2 + \ldots + F_n dq_n \tag{1}$$

работу сил. Будем называть величины $F_1, \ldots, F_n$ (обобщенными) силами, а величины $p_1, \ldots, p_n$, определяемые уравнениями

$$p_1 = \partial\varepsilon_p/\partial\dot{q}_1, \quad p_2 = \partial\varepsilon_p/\partial\dot{q}_2, \ldots, \tag{2}$$

где ε_p обозначает кинетическую энергию системы,— (обобщенными) импульсами. Кинетическая энергия рассматривается здесь как функция скоростей и координат. Как правило, мы будем рассматривать ее как функцию импульсов и координат [1], в связи с чем и обозначаем ее через ε_p. Впрочем, это не запрещает нам иногда использовать формулы, подобные (2), где, очевидно, кинетическая энергия рассматривается как функци от $\dot{q}$ и q. Однако в выражениях, подобных $\partial\varepsilon_p/\partial q_1$, в которых знаменатель не вызывает сомнений, кинетическая энергия при дифференцировании всегда считается функцией p и q.

Далее, имеем уравнения

$$\dot{q}_1 = \frac{\partial\varepsilon_p}{\partial p_1}, \quad \dot{p}_1 = -\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial q_1} + F_1, \ldots \tag{3}$$

Эти уравнения справедливы для любых сил. Если силы потенциальны, или, другими словами, если выражение (1) является полным дифференциалом, то можно положить

$$F_1 = -\partial\varepsilon_q/\partial q_1, \quad F_2 = -\partial\varepsilon_q/\partial q_2, \ldots, \tag{4}$$

где ε_q — функция координат, которую мы будем называть потенциальной энергией системы. Если через ε обозначить полную энергию, то будем иметь

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q \tag{5}$$

и уравнения (3) можно переписать в виде

$$\dot{q}_1 = \partial\varepsilon/\partial p_1, \quad \dot{p}_1 = -\partial\varepsilon/\partial q_1. \tag{6}$$

Помимо координат $q_1, \ldots, q_n$ потенциальная энергия ε_q может зависеть и от некоторых других переменных. Часто будем предполагать, что она зависит от координат $a_1, a_2, \ldots$ некоторых внешних тел. Тогда для полного

[1] Использование импульсов вместо скоростей в качестве независимых переменных характерно для метода Гамильтона и приводит к уравнениям движения, обладающим замечательной простотой. Мы увидим, что основные понятия статистической механики определяются наиболее легко и выражаются в наиболее простой форме, если для описания состояния системы используются импульсы и координаты.

дифференциала потенциальной энергии[2] будем иметь

$$d\varepsilon_q = -F_1 dq_1 - \ldots - F_n dq_n - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots, \tag{7}$$

где $A_1, A_2, \ldots$ суть силы (в обобщенном смысле), с которыми рассматриваемая система действует на окружающие тела. Для полной энергии ε получим

$$d\varepsilon = \dot{q}_1 dp_1 + \ldots + \dot{q}_n dp_n - \dot{p}_1 dq_1 - \ldots - \dot{p}_n dq_n - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots \tag{8}$$

Заметим, что в наиболее общем случае кинетическая энергия ε_p является квадратичной формой от p (или $\dot{q}$), зависящей также и от q, но не от a; потенциальная же энергия, если она существует, является функцией переменных q и a; наконец, если существует полная энергия, то она зависит от переменных p (или $\dot{q}$), q и a. В выражениях, подобных $\partial\varepsilon/\partial q_1$, в качестве независимых переменных рассматриваются импульсы p (а не скорости $\dot{q}$), что уже было указано по отношению к кинетической энергии.

Представим себе большое число независимых систем, тождественных по своей природе, но различающихся по фазам, т. е. по координатам и скоростям. Предполагается, что для всех систем силы задаются одним и тем же законом; они могут зависеть как от координат рассматриваемых систем $q_1, \ldots, q_n$, так и от координат $a_1, a_2, \ldots$ внешних тел. Не обязательно, чтобы силы были потенциальны. Внешние координаты $a_1, a_2, \ldots$ могут явно зависеть от времени, но в каждый заданный момент они имеют вполне определенные значения. В этом внешние координаты отличаются от внутренних координат $q_1, \ldots, q_n$, которые в один и тот же момент времени имеют различные значения для различных рассматриваемых систем.

Рассмотрим, в частности, число тех систем, фазы которых в заданный момент времени находятся в определенных пределах, т. е. таких, что

$$\begin{aligned} &p_1' < p_1 < p_1'', \quad q_1' < q_1 < q_1'', \\ &p_2' < p_2 < p_2'', \quad q_2' < q_2 < q_2'', \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &p_n' < p_n < p_n'', \quad q_n' < q_n < q_n''. \end{aligned} \tag{9}$$

Здесь штрихованными величинами обозначены некоторые постоянные. Будем предполагать, что разности $p_1'' - p_1'$, $q_1'' - q_1'$ бесконечно малы и что системы распределены по фазам некоторым непрерывным образом[3], так что число систем, фазы которых заключены в указанных пределах, равно

$$D\,(p_1'' - p_1') \ldots (p_n'' - p_n')\,(q_1'' - q_1') \ldots (q_n'' - q_n'), \tag{10}$$

---

[2] Заметим, что, хотя мы и называем ε_q потенциальной энергией рассматриваемой системы, в действительности эта величина определена таким образом, что содержит и ту энергию, которую можно было бы назвать энергией взаимодействия нашей системы с окружающими ее телами.

[3] Строго говоря, конечное число систем не может быть распределено по фазам непрерывно. Однако, бесконечно увеличивая число систем, можно приблизиться к непрерывному закону распределения, подобному описанному. Несмотря на наше стремление к точности высказываний, во избежание утомительных повторений, мы будем использовать приведенный выше оборот в тех случаях, когда его смысл достаточно ясен.

или, короче,

$$Ddp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n, \tag{11}$$

где D — функция переменных p и q и, вообще говоря, также времени t. В самом деле, поскольку с течением времени фазы отдельных систем изменяются, то в общем случае изменяется и распределение ансамбля по фазам. В некоторых специальных случаях распределение по фазам остается неизменным. Это случаи *статистического равновесия*.

Если рассматривать совокупность всевозможных фаз как некоторое пространство $2n$ измерений, то можно считать, что произведение дифференциалов (11) выражает элемент объема этого пространства, а функция D определяет плотность систем в данном элементе объема. Будем называть произведение

$$dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{12}$$

элементом *фазового объема*, а D — *фазовой плотностью* систем.

Очевидно, что изменения фазовой плотности систем в некотором заданном элементе фазового объема будут зависеть от динамической природы систем и от их распределения по фазам в рассматриваемый момент времени.

Динамическая природа консервативных систем, с которыми мы в основном и будем иметь дело, полностью определяется функцией, выражающей энергию ε через переменные p, q и a (предполагается, что эта функция одинакова для всех систем); в рассматриваемом нами более общем случае динамическая природа систем определяется функциями, выражающими кинетическую энергию ε_p через p и q, а силы — через q и a. Распределение по фазам в рассматриваемый момент времени определяется заданием D в виде функции от p и q. Чтобы найти значение $\partial D/\partial t$ для определенного элемента фазового объема, заметим, что число систем в данном элементе может измениться лишь вследствие того, что некоторые из них проходят через границы элемента, причем этот процесс может осуществляться $4n$ различными способами: например переходом импульса p_1 через границу p_1' или p_1'' или переходом координаты q_1 некоторой системы через границу q_1' или q_1'' и т. д. Рассмотрим эти случаи отдельно.

Прежде всего рассмотрим число систем, которые за время dt входят или выходят из рассматриваемого элемента объема за счет того, что p_1 проходит через границу p_1'. Удобно и, очевидно, возможно предположить интервал dt столь малым, что величины $\dot{p}_1 dt$, $\dot{q}_1 dt$, . . ., представляющие приращения p_1, q_1, . . . за время dt, бесконечно малы по сравнению с бесконечно малыми разностями $p_1'' - p_1'$, $q_1'' - q_1'$, . . ., определяющими величину элемента фазового объема. Системы, для которых p_1 проходит через границу p_1' за интервал dt, это те системы, для которых в начале этого интервала значение p_1 было заключено между p_1' и $p_1' - \dot{p}_1 dt$, в чем легко убедиться, если рассмотреть по отдельности случаи, когда $\dot{p}_1$ положительно и отрицательно. Следовательно, те системы, для которых p_1 лежит в указанных пределах, а другие p и q в пределах (9), будут входить или выходить из рассматриваемого элемента объема, смотря по тому, положительно или отрицательно $\dot{p}_1$, если, конечно, они не пересекают в течение того же промежутка времени какую-либо другую указанную в (9) границу. Однако число систем, проходящих сразу

через любую пару этих границ, будет определяться выражением, содержащим множитель dt в квадрате, и при достаточно малых dt будет, очевидно, пренебрежимо мало по сравнению с вычисляемой здесь величиной. Последняя, если пренебречь членами порядка $(dt)^2$, может быть найдена путем подстановки $\dot{p}_1 dt$ в (10) вместо $p_1'' - p_1'$ или в (11) вместо dp_1.

Следовательно, выражение

$$D\dot{p}_1 dt dp_2, \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{13}$$

в соответствии с тем, положительно оно или отрицательно, будет определять прирост или убыль числа систем в заданном элементе фазового объема за счет тех систем, которые проходят через границу p_1'. Аналогичное выражение, в котором D и $\dot{p}_1$ имеют немного иные значения (определяемые по значению p_1'' вместо p_1'), дает убыль или прирост числа систем за счет прохождения границы p_1''. Разность обоих выражений, или

$$\frac{\partial (D\dot{p}_1)}{\partial p_1} dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n\, dt, \tag{14}$$

представляет алгебраическое уменьшение числа систем внутри заданных границ за счет тех систем, которые проходят через границы p_1' и p_1''.

Таким же способом можно найти уменьшение числа систем в данном элементе фазового объема, обусловленное прохождением границ q_1' и q_1''. Для убыли, обусловленной прохождением четырех границ p_1', p_1'', q_1', q_1'', это дает

$$\left(\frac{\partial (D\dot{p}_1)}{\partial p_1} + \frac{\partial (D\dot{q}_1)}{\partial q_1}\right) dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n\, dt. \tag{15}$$

Но, поскольку уравнения движения (3) дают

$$\frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} = 0, \tag{16}$$

выражение (15) приводится к виду

$$\left(\frac{\partial D}{\partial p_1} \dot{p}_1 + \frac{\partial D}{\partial q_1} \dot{q}_1\right) dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n\, dt. \tag{17}$$

Если перед этим выражением поставить знак Σ, обозначающий суммирование по индексам $1, \ldots, n$, то получим полную убыль числа систем в данном элементе фазового объема за время dt. Иными словами,

$$\sum \left(\frac{\partial D}{\partial p_1} \dot{p}_1 + \frac{\partial D}{\partial q_1} \dot{q}_1\right) dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n\, dt = -\, dD\, dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n dt, \tag{18}$$

или

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t}\right)_{p,\, q} = -\sum \left(\frac{\partial D}{\partial p_1} \dot{p}_1 + \frac{\partial D}{\partial q_1} \dot{q}_1\right), \tag{19}$$

где индексы при производной означают, что p и q рассматриваются при дифференцировании как постоянные [2]. Следовательно, условие статистического равновесия имеет вид

$$\sum \left(\frac{\partial D}{\partial p_1} \dot{p}_1 + \frac{\partial D}{\partial q_1} \dot{q}_1\right) = 0. \tag{20}$$

Если в некоторый момент времени это условие выполняется для всех значений p и q, то $(\partial D/\partial t)_{p,q}$ обращается в нуль и, следовательно, условие (20) продолжает выполняться, и распределение по фазам остается неизменным до тех пор, пока внешние координаты постоянны. Однако статистическое равновесие, вообще говоря, будет нарушаться вследствие изменения внешних координат, так как эти изменения будут приводить к отклонениям $\dot{p}$ от их значений (3), что в свою очередь приведет к нарушению условия (20).

Если мы запишем уравнение (19) в форме

$$\left(\frac{\partial D}{\partial t}\right)_{p,\,q} dt + \sum \left(\frac{\partial D}{\partial p_1} \dot{p}_1 \, dt + \frac{\partial D}{\partial q_1} \dot{q}_1 \, dt\right) = 0, \tag{21}$$

то увидим, что оно выражает теорему, обладающую замечательной простотой. Поскольку D есть функция $t, p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_n$, ее полный дифференциал слагается из членов, обусловленных изменением всех указанных величин. Первый член уравнения (21) представляет приращение D, обусловленное приращением t (при постоянных p и q), а остальные члены соответствуют приращениям D, обусловленным приращениями переменных p и q, равным соответственно $\dot{p}_1 dt$, $\dot{q}_1 dt, \ldots$ Последние величины в точности равны тем приращениям, которые получают p и q при движении системы в течение промежутка времени dt. Все выражение в целом представляет собой полное изменение D при изменении фазы движущейся системы. Следовательно, мы приходим к теореме:

Для ансамбля тождественных по своей природе механических систем, подверженных действию сил с одинаковыми законами, но распределенных по фазам любым непрерывным образом, фазовая плотность остается постоянной во времени при изменении фаз движущихся систем при условии, что силы зависят только от координат системы или от координат и времени [4].

Эту теоремы можно назвать *принципом сохранения фазовой плотности*. Ее можно также выразить в виде

$$(dD/dt)_{a,\,\ldots,\,h} = 0, \tag{22}$$

где $a, \ldots, h$ суть произвольные постоянные интегралов уравнений движения (индексы при производной означают, что указанные величины при дифференцировании рассматриваются как постоянные).

Этот принцип можно выразить в несколько иной форме. Назовем значение интеграла

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n, \tag{23}$$

взятого в произвольных пределах, *фазовым объемом*, заключенным в этих пределах.

---

[4] Условие, что силы $F_1, \ldots, F_n$ зависят от $q_1, \ldots, q_n$ и $a_1, a_2, \ldots$ (где $a_1, a_2, \ldots$ суть функции времени), аналитически эквивалентно тому, что $F_1, \ldots, F_n$ зависят от $q_1, \ldots, q_n$ и времени. Явное упоминание о внешних координатах $a_1, a_2, \ldots$ в предшествующем изложении производилось из-за того, что наша цель в дальнейшем потребует явного рассмотрения этих координат и сопряженных им сил $A_1, A_2, \ldots$, с которыми рассматриваемая система действует на окружающие ее тела.

Если фазы, заключенные в некотором фазовом объеме, изменяются во времени согласно динамическим законам движения некоторой системы, в которой действуют силы, зависящие только от координат или от координат и времени, то фазовый объем, который они заполняют, остается постоянным. В такой форме наш принцип можно назвать *принципом сохранения фазового объема.* В известном смысле такую формулировку можно рассматривать как простейшее выражение нашего принципа, поскольку она не содержит явного указания на ансамбль систем.

Поскольку любой фазовый объем можно разбить на бесконечно малые части, то необходимо доказать сформулированный принцип лишь для бесконечно малых элементов фазового объема. Число систем ансамбля, находящихся в рассматриваемом объеме, выражается интегралом

$$\int \ldots \int D dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n.$$

Если объем бесконечно мал, то можно рассматривать D как постоянную и записать число систем в виде

$$D \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n.$$

Значение этой величины должно быть постоянным во времени, поскольку по предположению ни одна из систем не может возникнуть или исчезнуть, а также не может уйти за пределы интегрирования, так как движение последних идентично движению систем. Но мы видели, что D постоянно во времени, следовательно, интеграл

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n,$$

названный нами фазовым объемом, также постоянен во времени [5].

Поскольку система координат, использованная в предыдущих рассуждениях, была совершенно произвольной, значения координат, соответствую-

[5] Если рассматривать фазу как точку в пространстве $2n$ измерений, то перемещениям, происходящим с течением времени в нашем ансамбле систем, будет соответствовать некоторый ток в этом пространстве. Если внешние координаты не изменяются, то этот ток будет стационарным. В любом случае этот ток будет удовлетворять соотношению, которое в различных формулировках аналогично гидродинамическому закону, известному как *закон сохранения объемов* или *сохранения плотности в окрестности движущейся точки* [3]; этот закон выражается уравнением

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} = 0.$$

Уравнение статистической механики, аналогичное написанному, а именно

$$\frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \ldots = 0,$$

можно непосредственно вывести из уравнений (3) или (6) и проложить тем самым путь к сформулированным выше теоремам, если только не считать, что сказанное делает их интуитивно очевидными. Несколько утомительное доказательство, данное выше, позволяет все же придать основным понятиям необходимую строгость и обрести навыки в обращении с ними.

щие любой фазе и ее непосредственной окрестности, не накладывают никаких ограничений на координаты, относящиеся к другим значениям фаз. Следовательно, тот факт, что величина, названная нами фазовой плотностью, постоянна во времени в некоторой данной физической системе, означает, что значение фазовой плотности не зависит от координат, используемых при ее вычислении. В самом деле, пусть фазовая плотность, вычисленная в один и тот же момент времени для одной и той же фазы в одной системе координат, равна D_1', а в другой — D_2'. Система, характеризующаяся в данный момент времени заданной фазой, в другой момент времени будет иметь иную фазу. Пусть D_3'' — фазовая плотность, вычисленная во второй момент времени для второго значения фазы в некоторой третьей координатной системе. Можно представить себе систему координат, в окрестности первой фазы совпадающую с первой системой координат, а в окрестности второй фазы — с третьей системой координат. Это дает $D_1' = D_3''$. С другой стороны, можно представить себе координатную систему, которая в окрестности первой фазы совпадает со второй системой координат, а в окрестности второй фазы — с третьей системой координат. Это дает $D_2' = D_3''$. Следовательно, $D_1' = D_2'$.

Отсюда следует (или может быть доказано по аналогии), что величина фазового объема не зависит от системы координат, в которой она вычисляется. Это легко проверить и непосредственно. Если $q_1, \ldots, q_n$, $Q_1, \ldots, Q_n$ — две системы координат, а $p_1, \ldots, p_n$, $P_1, \ldots, P_n$ — соответствующие им импульсы, то необходимо доказать, что

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n = \int \ldots \int dP_1 \ldots dP_n \, dQ_1 \ldots dQ_n, \tag{24}$$

где кратные интегралы берутся в пределах, содержащих одни и те же фазы. Но, как следует из правила замены переменных в кратных интегралах, это равенство станет очевидным, если будет доказано, что

$$\frac{\partial (P_1, \ldots, P_n, Q_1, \ldots, Q_n)}{\partial (p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_n)} = 1, \tag{25}$$

где левая часть равенства представляет собой якобиан, или функциональный определитель. Поскольку все его элементы вида $\partial Q/\partial p$ равны нулю, он сводится к произведению двух определителей, и нам следует доказать, что

$$\frac{\partial (P_1, \ldots, P_n)}{\partial (p_1, \ldots, p_n)} \, \frac{\partial (Q_1, \ldots, Q_n)}{\partial (q_1, \ldots, q_n)} = 1. \tag{26}$$

Всякий элемент первого из этих определителей можно преобразовать следующим образом. Заметим, что переменные $\dot{Q}$ являются линейными функциями переменных $\dot{q}$ и, следовательно, импульсов p с коэффициентами, зависящими от q. Поэтому выражение вида $\partial \dot{Q}_r/\partial p_y$ зависит лишь от координат q. Привле-

кая также уравнения (2) и (3), получим [6]

$$\frac{\partial P_x}{\partial p_y}=\frac{\partial}{\partial p_y}\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot Q_x}=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial \dot Q_r \partial \dot Q_x}\frac{\partial \dot Q_r}{\partial p_y}\right)=\frac{\partial}{\partial \dot Q_x}\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial Q_r}\frac{\partial \dot Q_r}{\partial p_y}\right)=$$

$$=\frac{\partial}{\partial \dot Q_x}\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_y}=\frac{\partial \dot q_y}{\partial \dot Q_x}. \qquad (27)$$

Но поскольку

$$\dot q_y=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial q_y}{\partial Q_r}\dot Q_r\right),$$

то

$$\partial \dot q_y/\partial \dot Q_x=\partial q_y/\partial Q_x. \qquad (28)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial (P_1, \ldots, P_n)}{\partial (p_1, \ldots, p_n)}=\frac{\partial (\dot q_1, \ldots, \dot q_n)}{\partial (\dot Q_1, \ldots, \dot Q_n)}=\frac{\partial (q_1, \ldots, q_n)}{\partial (Q_1, \ldots, Q_n)}. \qquad (29)$$

Таким образом, доказываемое равенство сводится к

$$\frac{\partial (q_1, \ldots, q_n)}{\partial (Q_1, \ldots, Q_n)}\frac{\partial (Q_1, \ldots, Q_n)}{\partial (q_1, \ldots, q_n)}=1, \qquad (30)$$

которое легко доказать, используя обычное правило умножения определителей.

Численное значение фазового объема, однако, зависит от единиц, в которых измеряются энергия и время. В самом деле, из уравнения (2), определяющего импульсы, следует, что произведение вида $dpdq$ имеет размерность энергии, умноженной на время. Таким образом, фазовый объем имеет размерность n-й степени произведения энергии на время. Другим словами, он обладает размерностью n-й стапени действия (в том смысле, в котором этот термин употребляется в «*принципе наименьшего действия*»).

Если отметить штрихами значения импульсов и координат в момент времени t', а нештрихованные величины отнести к моменту времени t, то принцип сохранения фазового объема можно записать в виде

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n=\int \ldots \int dp'_1 \ldots dp'_n\, dq'_1 \ldots dq'_n, \qquad (31)$$

[6] Вид уравнения (27)

$$\frac{\partial}{\partial p_y}\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot Q_x}=\frac{\partial}{\partial \dot Q_x}\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_y}$$

напоминает фундаментальное тождество из дифференциального исчисления, относящееся к порядку дифференцирования по независимым переменным. Однако надлежит заметить, что переменные $\dot Q_x$ и p_y *не* являются независимыми и, следовательно, доказательство опирается на *линейный* характер зависимости между $\dot Q$ и p.

или, короче,

$$\int \dots \int dp_1 \dots dq_n = \int \dots \int dp_1' \dots dq_n'. \tag{32}$$

Фазы, соответствующие пределам интегрирования, принадлежат одним и тем же системам в моменты времени t и t' соответственно. Но для интегралов в этих пределах имеем тождественно

$$\int \dots \int dp_1 \dots dq_n = \int \dots \int \frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1', \dots, q_n')} dp_1' \dots dq_n'.$$

Следовательно, принцип сохранения фазового объема можно выразить в форме

$$\frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1', \dots, q_n')} = 1. \tag{33}$$

Это уравнение легко доказать непосредственно. С этой целью запишем тождество

$$\frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1', \dots q_n')} = \frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1'', \dots q_n'')} \frac{\partial (p_1'', \dots, q_n'')}{\partial (p_1', \dots, q_n')},$$

в котором двойными штрихами отмечены значения импульсов и координат в момент времени t''. Если варьировать t, сохраняя t' и t'' постоянными, то

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1', \dots, q_n')} = \frac{\partial (p_1'', \dots, q_n'')}{\partial (p_1', \dots, q_n')} \frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1'', \dots q_n'')}. \tag{34}$$

Но, поскольку момент t'' совершенно произволен, ничто не мешает нам отождествить t'' с t. Тогда в определителе

$$\frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1'', \dots, q_n'')}$$

на главной диагонали будут стоять единицы, а все остальные элементы будут равны нулю. Поскольку каждый член этого определителя (за исключением того, который соответствует произведению элементов на главной диагонали) содержит по крайней мере два нулевых множителя, производная определителя сводится к производной произведения его диагональных элементов, а следовательно, к сумме их производных [4]. Это приводит к уравнению

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1'', \dots, q_n'')} = \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1''} + \dots + \frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n''} + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1''} + \dots + \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n''}.$$

Однако, поскольку $t = t''$, в правой части этого уравнения можно отбросить двойные штрихи. При использовании уравнений типа (16) это дает

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \dots, q_n)}{\partial (p_1'', \dots, q_n'')} = 0,$$

и, подставляя это равенство в (34), получаем

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p_1,\ldots,q_n)}{\partial(p_1',\ldots,q_n')}=0.$$

Следовательно, определитель в этом уравнении является константой, значение которой можно определить, полагая $t=t'$, когда она, очевидно, равна единице. Таким образом, формула (33) доказана [5].

Если, как и раньше, обозначить через $a,\ldots,h$ некоторую совокупность $2n$ произвольных постоянных интегралов уравнений движения, то $p_1, q_1, \ldots$ будут функциями от $a,\ldots,h$ и t и фазовый объем можно будет выразить в виде

$$\int\cdots\int\frac{\partial(p_1,\ldots,q_n)}{\partial(a,\ldots,h)}\,da\ldots dh. \tag{35}$$

Если предположить, что границы фазового объема задаются величинами $a,\ldots,h$, то система, первоначально находившаяся в этих границах, будет оставаться в них и дальше. Принцип сохранения фазового объема требует, чтобы определенный таким образом объем имел постоянную величину. Это означает, что определитель под знаком интеграла должен быть постоянным, что можно записать в виде

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p_1,\ldots,q_n)}{\partial(a,\ldots,h)}=0. \tag{36}$$

Это уравнение, которое можно рассматривать как выражение принципа сохранения фазового объема, можно вывести непосредственно из тождества

$$\frac{\partial(p_1,\ldots,q_n)}{\partial(a,\ldots,h)}=\frac{\partial(p_1,\ldots,q_n)}{\partial(p_1',\ldots,q_n')}\,\frac{\partial(p_1',\ldots,q_n')}{\partial(a,\ldots,h)}$$

с учетом уравнения (33).

Поскольку координаты и импульсы зависят от $a,\ldots,h$ и t, определитель в (36) должен быть функцией от тех же переменных, а так как он не изменяется со временем, он должен зависеть лишь от $a,\ldots,h$. Следовательно,

$$\frac{\partial(p_1,\ldots,q_n)}{\partial(a,\ldots,h)}=\text{функция }(a,\ldots,h). \tag{37}$$

Мы будем интересоваться не столько абсолютными количествами систем, находящихся в некоторых фазовых пределах, сколько их относительными числами. В самом деле, рассуждения, подобные приведенным выше, в точности справедливы лишь при рассмотрении относительных чисел, так как по самому существу наших рассуждений предполагается, что число систем в самом малом элементе фазового пространства весьма велико. Очевидно, это несовместимо с конечным значением полного числа систем или фазовой плотности. Однако если значения D бесконечны, то не имеет смысла говорить о каком-либо определенном числе систем, заключенных в данных фазовых границах, поскольку все эти числа бесконечны. Тем не менее отношение двух та-

ких бесконечных чисел может иметь вполне определенное конечное значение. Если обозначить через N полное число систем и положить

$$P = D/N, \tag{38}$$

то P может оставаться конечным, когда N и D становятся бесконечно большими. Интеграл

$$\int \ldots \int P\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{39}$$

вычисленный в произвольно заданных пределах, будет, очевидно, равен отношению числа систем, заключенных в данных фазовых границах, к полному числу систем. Но это есть не что иное, как *вероятность* того, что произвольная система ансамбля (т. е. система, о которой известно лишь то, что она принадлежит ансамблю) лежит в заданных фазовых границах. Произведение

$$P dp_1, \ \ldots \ dq_n \tag{40}$$

представляет собой вероятность того, что произвольная система ансамбля будет обнаружена в элементе фазвого объема $dp_1 \ldots dq_n$. Мы будем называть P *плотностью вероятности* рассматриваемой фазы [6]. Натуральный логарифм этой величины назовем *показателем вероятности* данной фазы и обозначим его буквой η.

Если в уравнение (19) вместо D подставить NP и Ne^{η}, то получим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)_{p,\,q} = -\sum\left(\frac{\partial P}{\partial p_1}\dot{p}_1 + \frac{\partial P}{\partial q_1}\dot{q}_1\right) \tag{41}$$

и

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial t}\right)_{p,\,q} = -\sum\left(\frac{\partial \eta}{\partial p_1}\dot{p}_1 + \frac{\partial \eta}{\partial q_1}\dot{q}_1\right). \tag{42}$$

Условие статистического равновесия можно получить, приравнивая нулю правую часть любого из этих уравнений.

Та же самая подстановка, примененная к уравнению (22), дает

$$(dP/dt)_{a,\,\ldots,\,h} = 0 \tag{43}$$

и

$$(d\eta/dt)_{a,\,\ldots,\,h} = 0. \tag{44}$$

Итак, значения P и η, подобно значениям D, постоянны во времени при движении систем ансамбля. Исходя из этого, рассмотренный ранее принцип сохранения фазовой плотности или фазового объема можно назвать принципом сохранения плотности (или показателя) вероятности фазы, изменяющейся согласно законам динамики, или, короче, *принципом сохранения вероятности фазы*. Для его справедливости необходимо потребовать, чтобы силы зависели только от координат системы или от координат и времени.

Применение этого принципа не ограничивается случаями, в которых имеется формальное или явное указание на ансамбль систем. И тем не менее концепция ансамбля позволяет придать точный смысл понятию вероятности. В самом деле, при вероятностных исследованиях принято описывать все, что не вполне известно, как нечто, случайно извлеченное из большого число впол-

не определенных объектов. Если, однако, мы предпочитаем избегать указаний на ансамбль систем, то можно заметить, что вероятность того, что фаза системы в данный момент времени заключена в определенных пределах, равна вероятности того, что в некоторый другой момент времени фаза будет находиться в пределах, образованных фазами, соответствующими первым пределам, ибо одно из этих событий с неизбежностью влечет за собой другое. А именно, если обозначить через P' плотность вероятности фазы $p_1', \ldots, q_n'$ в момент времени t', а через P'' — плотность вероятности фазы $p_1'', \ldots, q_n''$ в момент времени t'', то

$$\int \ldots \int P' \, dp_1' \ldots dq_n' = \int \ldots \int P'' \, dp_1'' \ldots dq_n'', \tag{45}$$

причем слева и справа пределы интегирования образованы соответствующими фазами. Если интегрирование ведется по бесконечно малой области изменения импульсов и координат, то можно рассматривать P' и P'' как постоянные и записать

$$P' \int \ldots \int dp_1' \ldots dq_n' = P'' \int \ldots \int dp_1'' \ldots dq_n''. \tag{45}$$

Но принцип сохранения фазового объема, доказанный независимо от каких бы то ни было ссылок на ансамбль систем (см. второе из приведенных выше доказательств), требует, чтобы значения интегралов в этом уравнении совпадали. Отсюда

$$P'' = P'.$$

По отношению к одному важному классу случаев рассмотренный принцип можно сформулировать следующим образом.

Если дифференциальные уравнения движения известны точно, а постоянные интегралов уравнений движения определены с некоторой погрешностью, то плотность вероятности любой фазы в любой момент времени равна плотности вероятности соответствующей фазы в любой другой момент времени. Под соответствующими подразумеваются те фазы, значения которых в любой момент времени вычисляются исходя из одних и тех же значений произвольных постоянных интегралов уравнений движения.

Поскольку сумма вероятностей всех возможных событий с необходимостью равняется единице, мы, очевидно, должны иметь

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int P \, dp_1 \ldots dq_n = 1, \tag{46}$$

где интегрирование распространено на все фазы. По существу, это лишь другая форма уравнения

$$N = \int \ldots \int D \, dp_1 \ldots dq_n,$$

которое можно рассматривать как определение N.

Значение плотности и показателя вероятности фазы, как и значение фазовой плотности, не зависят от системы координат, в которой выражено распределение по фазам данного ансамбля.

Размерность плотности вероятности фазы обратна размерности фазового объема, т. е. обратна n-й степени произведения времени и энергии [7]. Следовательно, при изменении единиц времени и энергии к показателю вероятности фазы добавляется аддитивная постоянная. Если единица времени умножается на c_t, а единица энергии — на c_ε, то показатель вероятности фазы любой системы с n степенями свободы возрастает на величину

$$n \ln c_t + n \ln c_\varepsilon. \tag{47}$$

Глава II

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА СОХРАНЕНИЯ ФАЗОВОГО ОБЪЕМА К ТЕОРИИ ОШИБОК

Попытаемся теперь принцип, установленный в предыдущей главе, который в его различных приложениях и при рассмотрении с различных точек зрения назывался принципом сохранения фазовой плотности, фазового объема или вероятности фазы, связать с теми приближенными соотношениями, которые широко используются в «теории ошибок».

Предположим, что дифференциальные уравнения движения некоторой системы известны точно, а постоянные интегралов уравнений движения определены лишь приближенно. Очевидно, вероятность того, что в момент времени t' импульсы и координаты лежат в пределах p_1' и $p_1' + dp_1'$, q_1' и $q_1' + dq_1'$, . . ., можно выразить формулой

$$e^{\eta'} dp_1' \ldots dq_n', \tag{48}$$

где η' (показатель вероятности рассматриваемой фазы) — функция от координат, импульсов и времени.

Пусть Q_1', P_1', . . .— те значения координат и импульсов, которые соответствуют максимальному значению η', и пусть η' разложено в ряд Тейлора по возрастающим степеням и произведениям разностей $p_1' - P_1'$, $q_1' - Q_1'$, . . . Предположим, что с достаточной точностью можно ограничиться членами второго порядка и не рассматривать высших членов этого разложения. Тогда, следовательно, можно положить

$$\eta' = c - F', \tag{49}$$

где c не зависит от разностей $p_1' - P_1'$, $q_1' - Q_1'$, . . ., а F' — однородная квадратичная форма этих разностей. Члены первого порядка обращаются в нуль ввиду того, что η' разлагается в точке максимума; последнее означает также, что форма F' должна быть положительной, если только все упомянутые разности не равны нулю. Если положить

$$C = e^c, \tag{50}$$

то для вероятности того, что фаза заключена в рассматриваемых пределах, можно написать

$$Ce^{-F'} dp_1' \ldots dq_1'. \tag{51}$$

Очевидно, C — это максимальное значение плотности вероятности в рассматриваемый момент времени.

Оценивая степень аппроксимации, достигаемую этими формулами, следует заметить, что мы, как принято поступать в «теории ошибок», предположили, что интегралы движения определяются (явно или неявно) с такой точностью, что плотность вероятности $e^{\eta'}$ или $Ce^{-F'}$ практически равна нулю, за исключением тех случаев, в которых разности $p_1' - P_1'$, $q_1' - Q_1'$, ... весьма малы. Очевидно, что для малых значений этих разностей наше приближение вполне достаточно. Для бóльших значений указанных разностей величина $Ce^{-F'}$ будет пренебрежимо мала, как это и должно быть, и в этом смысле формула (51) соответствует действительности.

Будем предполагать, что силы, действующие на систему, зависят лишь от координат и, возможно, от времени. Следовательно, применим принцип сохранения плотности вероятности фазы. Он требует, чтобы в любой другой момент времени t'' максимальное значение плотности вероятности было таким же, как и в момент времени t', причем фаза P_1'', Q_1''. . ., отвечающая максимуму вероятности, должна соответствовать фазе P_1', Q_1', . . . Под соответствующими подразумеваются фазы, отвечающие одним и тем же постоянным интегралов уравнений движения.

Следовательно, для вероятности того, что в момент времени t'' фаза лежит в пределах p_1'' и $p_1'' + dp_1''$, q_1'' и $q_1'' + dq_1''$, . . ., можно написать

$$Ce^{-F''}\,dp_1'' \ldots dq_n'', \tag{52}$$

где C — та же величина, что и в предыдущей формуле (т. е. неизменное максимальное значение плотности вероятности), а F'' — квадратичная форма разностей $p_1'' - P_1''$, $q_1'' - Q_1''$, . . . При этом фаза P_1'', Q_1'', . . . в момент времени t'' соответствует фазе P_1', Q_1', . . . в момент времени t'.

Далее, необходимо, чтобы

$$\int \ldots \int Ce^{-F'}\,dp_1' \ldots dq_n' = \int \ldots \int Ce^{-F''}\,dp_1'' \ldots dq_n'', \tag{53}$$

где интегрирование распространено на все возможные значения фаз. В качестве пределов интегрирования по всем координатам и импульсам можно принять $\pm\infty$. Это допустимо не потому, что такие пределы интегрирования отвечают реальным границам фаз, а потому, что вклады в интеграл от областей, выходящих за границы возможных значений фаз, будут пренебрежимо малы. При выборе бесконечных пределов интегрирования написанное уравнение дает

$$C\pi^n/\sqrt{f'} = C\pi^n/\sqrt{f''} = 1, \tag{54}$$

где f' и f'' — дискриминанты квадратичных форм F' и F'' [7]. Следовательно, этот дискриминант постоянен во времени и, подобно C, инвариантен относи-

[7] Этим термином обозначается определитель, элементы которого на главной диагонали представляют собой коэффициенты при квадратичных членах формы F', а остальные элементы — половины коэффициентов при перекрестных членах.

тельно выбора системы координат. По размерности он, так же как и C^2, обратен произведению энергии на время в степени $2n$ [8].

Выясним, как связаны функции F' и F''. Принцип сохранения плотности вероятности требует, чтобы любые значения координат и импульсов в момент времени t' давали для F' то же самое значение F'', к которому приводят соответствующие координаты и импульсы в момент времени t''. Следовательно, F'' можно получить, подставив в F' вместо переменных $p_1', \ldots, q_n'$ их выражения через $p_1'', \ldots, q_n''$. Приближенно имеем

$$\begin{aligned} p_1' - P_1' &= \frac{\partial P_1'}{\partial P_1''}(p_1'' - P_1'') + \ldots + \frac{\partial P_1'}{\partial Q_n''}(q_n'' - Q_n''), \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ q_n' - Q_n' &= \frac{\partial Q_n'}{\partial P_1''}(p_1'' - P_1'') + \ldots + \frac{\partial Q_n'}{\partial Q_n''}(q_n'' - Q_n''), \end{aligned} \tag{55}$$

причем, поскольку в F'' мы уже пренебрегли членами выше второго порядка, эти уравнения имеют точность, достаточную для осуществляемого преобразования. Так как из (33) следует, что определитель выписанной системы равен единице, дискриминант F'' будет равен дискриминанту F'. Мы уже видели это при рассмотрении принципа сохранения плотности вероятности фазы, выражением которого и является, в сущности, уравнение (33).

В момент времени t' фазы, удовлетворяющие уравнению

$$F' = k, \tag{56}$$

где k — некоторая положительная постоянная, имеют плотность вероятности Ce^{-k}. В момент времени t'' соответствующие фазы удовлетворяют уравнению

$$F'' = k \tag{57}$$

и имеют такую же плотность вероятности. Тогда и фазы, заключенные в пределах, определяемых первым или вторым из этих уравнений, являются соответствующими и имеют плотность вероятности, превосходящую Ce^{-k}, в то время как все остальные фазы имеют меньшие плотности вероятности. Вероятность того, что в момент времени t' фаза лежит в пределах $F' = k$, равна вероятности того, что в момент t'' она находится в пределах $F'' = k$, ибо каждое из этих условий с необходимостью влечет за собой другое. Искомую вероятность можно вычислить следующим образом. Штрихи можно опустить, поскольку рассматривается лишь один момент времени. Обозначим через U фазовый объем, заключенный в пределах $F = k$, через R — вероятность того, что фаза лежит в этих пределах, и через U_1 — фазовый объем, заключенный в пределах $F = 1$. По определению

$$U = \int \overset{F=k}{\ldots} \int dp_1 \ldots dq_n, \tag{58}$$

$$R = \int \overset{F=k}{\ldots} \int Ce^{-F}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{59}$$

$$U_1 = \int\limits^{F=1} \dots \int dp_1 \dots dq_n. \tag{60}$$

Но, поскольку F — однородная квадратичная форма разностей

$$p_1 - P_1,\ p_2 - P_2,\ \dots,\ q_n - Q_n,$$

имеем тождественно

$$\int\limits^{F=k} \dots \int d(p_1 - P_1) \dots d(q_n - Q_n) = \int\limits^{kF=k} \dots \int k^n\, d(p_1 - P_1) \dots d(q_n - Q_n) =$$

$$= k^n \int\limits^{F=1} \dots \int d(p_1 - P_1) \dots d(q_n - Q_n).$$

Т. е.

$$U = k^n U_1, \tag{61}$$

откуда

$$dU = U_1 n k^{n-1}\, dk. \tag{62}$$

Но если k изменяется, то уравнения (58) и (59) дают

$$dU = \int\limits_{F=k}^{F=k+dk} \dots \dots \int dp_1 \dots dq_n, \tag{63}$$

$$dR = \int\limits_{F=k}^{F=k+dk} \dots \dots \int Ce^{-F}\, dp_1 \dots dq_n. \tag{64}$$

Так как множитель Ce^{-F} под знаком кратного интеграла имеет постоянное значение Ce^{-k}, получаем

$$dR = Ce^{-k}\, dU = CU_1 n e^{-k} k^{n-1}\, dk, \tag{65}$$

$$R = -cU_1 n!\, e^{-k}\left(1 + k + \frac{k^2}{2!} + \dots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right) + \text{const}. \tag{66}$$

Постоянную интегрирования можно найти из условия, что при $k = 0$ должно быть $R = 0$. Это дает

$$R = CU_1 n! - CU_1 n!\, e^{-k}\left(1 + k + \frac{k^2}{2!} + \dots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right). \tag{67}$$

Постоянную U_1 определяем из условия $R = 1$ при $k = \infty$. Отсюда $CU_1 n! = 1$ и

$$R = 1 - e^{-k}\left(1 + k + \frac{k^2}{2!} + \dots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right), \tag{68}$$

$$U = k^n / Cn!. \tag{69}$$

Стоит отметить, что форма этих уравнений зависит лишь от числа степеней свободы рассматриваемой системы и совершенно не зависит от ее динамической природы (за исключением того, что силы должны быть функциями только от координат или от координат и времени).

Если обозначить через $k_{R=1/2}$ то значение k, которое, будучи подставлено в формулу (68), дает $R = 1/2$, то фазы, определяемые уравнением

$$F = k_{R=1/2}, \tag{70}$$

будут обладать следующими свойствами.

Вероятность того, что фаза находится в пределах, определяемых уравнением (70), будет превосходить вероятность того, что фаза лежит в любых других пределах, заключающих равный фазовый объем. При этом первая из указанных вероятностей будет равна вероятности того, что фаза лежит вне тех же самых пределов.

Перечисленные свойства аналогичны тем, которыми в теории ошибок обладают значения некоторой случайной величины, лежащие внутри и вне интервала $A \pm a$, где A — наиболее вероятное значение, a — «вероятная ошибка».

Глава III

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА СОХРАНЕНИЯ ФАЗОВОГО ОБЪЕМА К ИНТЕГРИРОВАНИЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ [8]

Мы видели, что принцип сохранения фазового объема можно выразить в виде дифференциального соотношения между координатами, импульсами и некоторыми произвольными постоянными интегралов уравнений движения. Интегрирование дифференциальных уравнений движения заключается в определении этих постоянных как функций от координат, импульсов и времени. Связь, вытекающая из принципа сохранения фазового объема, может помочь нам в решении этой задачи.

Нам будет удобно использовать одинаковые обозначения $r_1, \ldots, r_{2n}$ для координат и импульсов. Если обозначить, как и прежде, через $a, \ldots, h$ произвольные постоянные интегралов уравнений движения, то принцип, которым мы хотим воспользоваться и который выражается уравнением (37), можно записать в виде

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} = \text{функция } (a, \ldots, h). \tag{71}$$

Рассмотрим сначала тот случай, когда силы зависят только от координат, причем не существенно, потенциальны они или нет. Поскольку дифференциальные уравнения движения не содержат времени t в явной форме, то, исключив из них dt, мы получим $2n - 1$ уравнений для $r_1, \ldots, r_{2n}$ и их производных. При интегрировании этих уравнений возникнет $2n - 1$ произвольных постоянных, которые мы обозначим через $b, \ldots, h$. Если указанные интегрирования будут выполнены явно, то недостающая постоянная a возникнет при интегрировании последнего уравнения (содержащего dt) и будет складываться с переменной t или вычитаться из нее. Пусть она вычитается из t.

---

[8] См.: *Boltzmann L.* Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jakobi's Prinzip des letzen Multiplicator.— Sitzber. Wien. Akad., 1871, 63, S. 679 [9].

Тогда, очевидно [10],

$$\partial r_1/\partial a = -\dot{r}_1,\ \partial r_2/\partial a = -\dot{r}_2, \ldots \tag{72}$$

Кроме того, поскольку $b, \ldots, h$ и $t - a$ — независимые функции от $r_1, \ldots, r_{2n}$, последние переменные можно выразить через первые [11]. Следовательно, якобиан в формуле (71) является функцией от $b, \ldots, h$ и $t - a$, а так как он не изменяется с течением времени t, то он не может зависеть и от a. Таким образом, в рассматриваемом случае, когда силы зависят только от координат, имеем

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} = \text{функция } (b, \ldots, h). \tag{73}$$

Допустим теперь, что из $2n - 1$ интегрирований мы выполнили все, кроме одного, определив тем самым $2n - 2$ произвольных постоянных (скажем, $c, \ldots, h$) в виде функций от $r_1, \ldots, r_{2n}$; при этом постоянные b и a остались неопределенными. Полученные $2n-2$ конечных уравнения позволяют рассматривать все переменные $r_1, \ldots, r_{2n}$ (и все функции от них) в виде функций от любых двух из них (скажем, от r_1 и r_2) и от произвольных постоянных $c, \ldots, h$. Для определения b имеются следующие уравнения, справедливые при постоянных значениях $c, \ldots, h$ [12]:

$$dr_1 = \frac{\partial r_1}{\partial a}\, da + \frac{\partial r_1}{\partial b}\, db,$$

$$dr_2 = \frac{\partial r_2}{\partial a}\, da + \frac{\partial r_2}{\partial b}\, db,$$

откуда

$$\frac{\partial (r_1, r_2)}{\partial (a, b)}\, db = -\frac{\partial r_2}{\partial a}\, dr_1 + \frac{\partial r_1}{\partial a}\, dr_2. \tag{74}$$

Далее с помощью обычной формулы замены переменных находим

$$\int \cdots \int \frac{\partial (r_1, r_2)}{\partial (a, b)}\, da\, db\, dr_3 \ldots dr_{2n} = \int \cdots \int dr_1 \ldots dr_{2n} =$$

$$= \int \cdots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)}\, da \ldots dh =$$

$$= \int \cdots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}\, da\, db\, dr_3 \ldots dr_{2n},$$

причем пределы интегрирования кратных интегралов образованы одинаковыми фазами. Отсюда

$$\frac{\partial (r_1, r_2)}{\partial (a, b)} = \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (c_1, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}. \tag{75}$$

С помощью этого соотношения, которое является тождеством, и с помощью формул (72) можно переписать уравнение (74) в виде

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}\, db = \dot{r}_2\, dr_1 - \dot{r}_1\, dr_2. \tag{76}$$

Теперь нетрудно осуществить разделение переменных. Дифференциальные уравнения движения задают r_1 и r_2 в виде функций от переменных $r_1, \ldots, r_{2n}$. Ранее полученные интегралы уравнений движения определяют $c, \ldots, h$ и, следовательно, якобиан $\partial (c, \ldots, h)/\partial (r_3, \ldots, r_{2n})$ в виде функций от указанных переменных. Но в силу все тех же интегралов уравнений движения переменные $r_1, \ldots, r_{2n}$ можно рассматривать как функции r_1, r_2 и постоянных $c, \ldots, h$. Следовательно, если переписать последнее уравнение в виде

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} db = \frac{\dot{r}_2}{\dfrac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_2, \tag{77}$$

то коэффициенты при dr_1 и dr_2 можно рассматривать как известные функции от r_1, r_2 и постоянных $c, \ldots, h$. Коэффициент при db в соответствии с (73) зависит от $b, \ldots, h$. Фактически он является неизвестной функцией от этих переменных. Однако, поскольку в уравнении (77) величины $c, \ldots, h$ рассматриваются как постоянные, мы убеждаемся, что первый член должен быть дифференциалом некоторой функции от $b, \ldots, h$, которую обозначим через b'. Таким образом, получаем уравнение

$$db' = \frac{\dot{r}_2}{\dfrac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_2, \tag{78}$$

которое может быть проинтегрировано в квадратурах, после чего b' будет определено в виде функции от $r_1, r_2, \ldots, c, \ldots, h$ и, следовательно, от $r_1, \ldots, r_{2n}$.

Это интегрирование позволяет найти последнюю из тех произвольных постоянных, которые являются функциями координат и импульсов (и не зависят от времени). Заключительное интегрирование, при котором возникает последняя постоянная a, также осуществляется в квадратурах, ибо уравнение, подлежащее интегрированию, можно записать в форме

$$dt = F(r_1) dr_1.$$

Далее, если мы ограничимся рассмотрением реальных перемещений, происходящих с течением времени, то совершенно независимо от всех предшествующих рассуждений будем иметь тождественно

$$\dot{r}_2 dr_1 - \dot{r}_1 dr_2 = 0,$$

где $\dot{r}_1$ и $\dot{r}_2$ выражены через $r_1, \ldots, r_{2n}$ с помощью дифференциальных уравнений движения. После того, как получены $2n - 2$ интегралов уравнений движения, можно рассматривать $\dot{r}_1$ и $\dot{r}_2$ как известные функции от r_1 и r_2. Единственная остающаяся трудность состоит в том, чтобы проинтегрировать это уравнение. Если рассматриваемый случай настолько прост, что не представляет затруднений, или если нам повезло и случайно удалось установить, что множитель

$$1 \Big/ \frac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})} \tag{79}$$

(или любой другой) превращает левую часть выписанного уравнения в полный дифференциал, то отпадает необходимость в довольно длинных рассуждениях, приведенных выше. Полезность принципа сохранения фазового объема заключается как раз в том, что он дает нам «множитель», благодаря которому уравнение становится интегрируемым; отыскание такого множителя иным путем может оказаться трудным или даже невозможным.

Заметим, что функция, обозначенная через b', является частным видом функции, обозначенной через b. Система произвольных постоянных a, b, c, . . ., h обладает чрезвычайно простыми свойствами. Если в уравнении (77) заменить b на b' и сравнить результат с уравнением (78), то получим, что

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, b', c, \ldots, h)} = 1. \tag{80}$$

Следовательно, кратный интеграл

$$\int \ldots \int da\, db' dc \ldots dh, \tag{81}$$

взятый в пределах, образованных произвольными фазами, которые рассматриваются как одновременные, равен фазовому объему, заключенному в этих пределах.

Несколько по-другому получается, когда силы зависят не только от координат, но также и от времени. В этом случае, вообще говоря, следует рассматривать все произвольные постоянные как функции от r_1, . . ., r_{2n} и t. До тех пор, пока не произведены $2n - 1$ интегрирований, мы не можем использовать принцип сохранения фазового объема. Предположим, что в результате интегрирования постоянные b, . . ., h были определены в виде функций от r_1, . . ., r_{2n} и t и остается определить одну постоянную a. Имеющиеся $2n - 1$ конечных уравнения позволяют рассматривать все переменные r_1, ..., r_{2n} как функции от одной из них, скажем от r_1.

При постоянных значениях b, . . ., h имеем

$$dr_1 = \frac{\partial r_1}{\partial a} da + \dot{r}_1 dt. \tag{82}$$

Далее,

$$\int \ldots \int \frac{\partial r_1}{\partial a} da\, dr_2 \ldots dr_{2n} = \int \ldots \int dr_1 \ldots dr_{2n} =$$
$$= \int \ldots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} da \ldots dh =$$
$$= \int \ldots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})} da\, dr_2 \ldots dr_{2n},$$

где пределы интегрирования образованы одинаковыми фазами. Следовательно, получаем соотношение

$$\frac{\partial r_1}{\partial a} = \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}, \tag{83}$$

с помощью которого уравнение (82) можно привести к виду

$$\frac{\partial(r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial(a, \ldots, h)}\, da = \frac{1}{\dfrac{\partial(b, \ldots, h)}{\partial(r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dr_1 - \frac{\dot r_1}{\dfrac{\partial(b, \ldots, h)}{\partial(r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dt. \tag{84}$$

С другой стороны, как видно из (71), коэффициент при da зависит от $a, \ldots, h$. Поскольку в этом уравнении $b, \ldots, h$ рассматриваются как постоянные, его левая часть является дифференциалом некоторой функции от $a, \ldots, h$, которую мы обозначим через a'. Следовательно, имеем уравнение

$$da' = \frac{1}{\dfrac{\partial(b, \ldots, h)}{\partial(r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dr_1 - \frac{\dot r_1}{\dfrac{\partial(b, \ldots, h)}{\partial(r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dt, \tag{85}$$

которое интегрируется в квадратурах. В данном случае можно сказать, что использование принципа сохранения фазового объема позволило найти «интегрирующий множитель»

$$1 \Big/ \frac{\partial(b, \ldots, h)}{\partial(r_2, \ldots, r_{2n})} \tag{86}$$

уравнения

$$dr_1 - \dot r_1\, dt = 0. \tag{87}$$

Очевидно, система прозвольных постоянных $a', b, \ldots, h$ обладает всеми свойствами, которые были указаны ранее для системы постоянных $a, b', \ldots \ldots, h$.

Глава IV

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПО ФАЗАМ, НАЗЫВАЕМОМ КАНОНИЧЕСКИМ, ДЛЯ КОТОРОГО ПОКАЗАТЕЛЬ ВЕРОЯТНОСТИ ЯВЛЯЕТСЯ ЛИНЕЙНОЙ ФУНКЦИЕЙ ЭНЕРГИИ

Теперь сосредоточим наше внимание на статистическом равновесии ансамблей консервативных систем, и в особенности на тех случаях и свойствах, которые обещают пролить свет на явления термодинамики.

Условие статистического равновесия можно выразить в виде [9]

$$\sum \left(\frac{\partial P}{\partial p_1}\, \dot p_1 + \frac{\partial P}{\partial q_1}\, \dot q_1\right) = 0, \tag{88}$$

где P — плотность вероятности фазы, т. е. частное от деления фазовой плотности на полное число систем. Чтобы удовлетворить этому условию, необходимо и достаточно, чтобы P была такой функцией p и q (импульсов и координат), которая при движении системы остается постоянной во времени. Во всех случаях, рассматриваемых далее, такой функцией является энергия или

[9] См. уравнения (20), (41), (42), а также абзац, непосредственно следующий за уравнением (20). В дальнейшем предполагается, что координаты всех внешних сил, действующих на ансамбль, не изменяются с течением времени и одинаковы для всех систем ансамбля.

произвольная функция от энергии. Поэтому

$$P = \text{функция } (\varepsilon)$$

удовлетворяет уравнению (88), обращая его в тождество, что очевидно, если переписать его в форме

$$\sum \left(\frac{\partial P}{\partial q_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} - \frac{\partial P}{\partial p_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} \right) = 0.$$

Кроме этого, существуют и другие ограничения, накладываемые на функцию P, которые не связаны с условием статистического равновесия, а содержатся уже в самом определении плотности вероятности независимо от того, есть равновесие или нет. Это следующие требования: функция P должна быть однозначной, неотрицательной и вещественной для любых фаз; она должна удовлетворять уравнению (46), т. е.

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \dots \int}} P \, dp_1 \dots dq_1 = 1. \tag{89}$$

Эти условия исключают из рассмотрения случай

$$P = \varepsilon \times \text{const},$$

равно как и

$$P = \text{const}.$$

Распределение, представленное формулой

$$\eta = \ln P = \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}, \tag{90}$$

или

$$P = e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta}, \tag{91}$$

где θ и ψ — постоянные, причем Θ положительно, по-видимому, является простейшим среди всех возможных, поскольку оно обладает тем свойством, что для системы, состоящей из невзаимодействующих частей, каждая часть будет распределена по такому же закону. Это свойство чрезвычайно упрощает все исследования и служит основой для установления весьма важных связей с термодинамикой. Знаменатель Θ (обладающий той же размерностью, что и ε) не усложняет дела, а, наоборот, упрощает его, поскольку его наличие делает распределение независимым от используемых единиц. Отрицательный знак при ε необходим вследствие условия (89), которое позволяет также при любом заданном Θ определить величину ψ, а именно:

$$e^{-\psi/\Theta} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \dots \int}} e^{-\varepsilon/\Theta} dp_1 \dots dq_n. \tag{92}$$

Если ансамбль систем распределен по фазам описанным образом, т. е. если показатель вероятности является линейной функцией энергии, то будем говорить, что ансамбль *распределен канонически*, а делитель энергии Θ будем называть *модулем* распределения [13].

Следовательно, в ансамбле, распределенном канонически, относительная доля систем, лежащих в любых фазовых пределах, представляется кратным интегралом

$$\int \dots \int e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta} \, dp_1 \dots dq_n, \tag{93}$$

взятым в заданных пределах. Этот факт можно выразить иначе, сказав, что выписанный кратный интеграл равен вероятности того, что фаза произвольной системы ансамбля (т. е. такой системы, о которой известно лишь то, что она принадлежит ансамблю) заключена в заданных фазовых пределах.

Поскольку величина кратного интеграла вида (23) (названная нами фазовым объемом), взятого в любых фазовых пределах, не зависит от используемой при его вычислении системы координат, то же самое должно быть справедливо и по отношению к интегралу (92), что станет очевидным, если разбить область интегрирования на столь малые части, что в каждой из них экспоненциальный множитель можно рассматривать как постоянный. Следовательнно, значение ψ не зависит от выбора системы координат.

Очевидно, что ψ можно определить как энергию, при которой плотность вероятности фазы равна единице. Поскольку, однако, плотность вероятности имеет размерность, обратную n-й степени произведения энергии на время [10], энергия, представляемая величиной ψ, зависит от единиц, в которых измеряются энергия и время. После того как эти единицы выбраны, в определение ψ будет входить та же самая произвольная постоянная, которая содержится в энергии ε. Таким образом, несмотря на то что в любом частном случае численные значения ψ или ε будут совершенно произвольны до тех пор, пока не установлено начало отсчета энергии для рассматриваемой системы, разность $\psi - \varepsilon$ будет равна строго определенному количеству энергии, совершенно не зависящему от выбранного начала отсчета.

Очевидно, что каноническое распределение всецело определяется своим модулем (рассматриваемым как количество энергии) и природой рассматриваемой системы. В самом деле, если выполняется уравнение (92), то значение кратного интеграла (93) не зависит ни от используемых единиц, ни от системы координат, ни от начала отсчета энергии.

При рассмотрении канонического распределения мы всегда будем предполагать, что кратный интеграл в уравнении (92) имеет конечное значение, так как в противном случае плотность вероятности обращается в нуль и распределение теряет смысл. Тем самым из рассмотрения исключаются некоторые случаи, причем, очевидно, не такие, чтобы эти ограничения повлияли на связь наших результатов с термодинамикой. Например, будут исключены случаи, в которых рассматриваемая система или ее части распределены в неограниченном пространстве (или в пространстве, имеющем границы, но обладающем бесконечным объемом), а энергия остается ограниченной сверху. Кроме того, исключаются многие случаи, в которых энергия может неограниченно убывать, что, например, имеет место для системы, состоящей из материальных точек, притягивающихся с силами, обратно пропорциональными квадратам их расстояний. Случаи систем материальных точек, притя-

---

[10] См. гл. I, с. 366.

гивающихся друг к другу с силами, обратно пропорциональными расстояниям, будут исключены из рассмотрения лишь для некоторых (но не для всех) значений Θ. Исследование подобных вопросов лучше всего отложить до рассмотрения конкретных случаев. Для целей же общего анализа достаточно обратить внимание на допущение, неявно содержащееся в формуле (92) [11].

Модуль распределения Θ обладает свойствами, аналогичными свойствам температуры и термодинамике. Пусть система A принадлежит ансамблю систем с m степенями свободы, распределенному по фазам с плотностью вероятности

$$\exp (\psi_A - \varepsilon_A)/\Theta,$$

а система B принадлежит ансамблю систем с n степенями свободы, распределенному по фазам с плотностью вероятности

$$\exp (\psi_B - \varepsilon_B) / \Theta,$$

причем модули обоих распределений одинаковы. Пусть $q_1, \ldots, q_m, p_1, \ldots, p_m$ — координаты и импульсы системы A, а $q_{m+1}, \ldots, q_{m+n}, p_{m+1}, \ldots, p_{m+n}$ — системы B. Можно считать, что системы A и B совместно образуют систему C, имеющую $m + n$ степеней свободы и обладающую координатами и импульсами $q_1, \ldots, q_{m+n}, p_1, \ldots, p_{m+n}$. Вероятность того, что фаза определенной таким образом системы C лежит в интервале

$$dp_1, \ldots, dp_{m+n}, dq_1, \ldots, dq_{m+n},$$

равна, очевидно, произведению вероятностей того, что каждая из систем A и B лежит внутри соответствующих фазовых интервалов, т. е. равна

$$(\exp (\psi_A + \psi_B - \varepsilon_A - \varepsilon_B)/\Theta)\, dp_1 \ldots dp_{m+n} dq_1 \ldots dq_{m+n}. \tag{94}$$

Следовательно, можно рассматривать C как произвольную систему некоторого ансамбля, распределенного с плотностью вероятности

$$\exp (\psi_A + \psi_B - (\varepsilon_A + \varepsilon_B))/\Theta. \tag{95}$$

Этот ансамбль можно определить как совокупность всевозможных пар систем, одна из которых берется из первого ансамбля, а другая — из второго. Но так как $\varepsilon_A + \varepsilon_B$ — энергия составной системы, а ψ_A и ψ_B — постоянные, то плотность вероятности совпадает по форме с рассмотренной выше, а ансамбль, к которому она относится, находится в статистическом равновесии и распределен канонически.

Однако до тех пор, пока речь идет о статистическом равновесии, этот результат является довольно бессодержательным. В самом деле, мысленно образуя одну систему из двух изолированных, мы не вводим никакого взаи-

---

[11] Следует заметить, что подобные ограничения существуют и в термодинамике. Для того чтобы некоторая масса газа могла находиться в термодинамическом равновесии, необходимо, чтобы она была помещена в замкнутый объем. В бесконечном пространстве не существует термодинамического равновесия (конечной) массы газа. Наконец, представление о том, что две притягивающиеся частицы способны совершить бесконечную работу при переходе из одного положения (рассматриваемого как допустимое) в другое, совершенно чуждо нашим обычным представлениям о веществе, хотя вполне может подразумеваться в математической формуле.

модействия между ними. Если объединяемые системы принадлежат ансамблям, находящимся в статистическом равновесии, то сказать, что результирующий ансамбль находится в статистическом равновессии,— значит повторить сказанное, только другими словами. Поэтому предположим, что, образуя систему C, мы вводим определенные силы взаимодействия между A и B, обладающие силовой функцией $-\varepsilon_{AB}$. Энергия системы C равна теперь $\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_{AB}$, а ансамбль таких систем, распределенный с плотностью, пропорциональной

$$\exp\left(-(\varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_{AB})/\Theta\right), \tag{96}$$

должен находиться в статистическом равновесии. Сравнивая это результат с формулой (95), видим, что если считать ε_{AB} (или, вернее, ту часть этой энергии, которая изменяется при рассмотрении всевозможных конфигураций систем A и B) бесконечно малой, то реальное распределение по фазам систем C будет бесконечно мало отличаться от равновесного распределения. Эту мысль можно выразить иначе, сказав, что распределение систем C будет изменяться ничтожно мало, даже если время неограниченно возрастает[12]. Положение радикально меняется, если системы A и B принадлежат ансамблям, обладающим различными модулями распределений, скажем Θ_A и Θ_B. Тогда плотность вероятности фаз системы C равна

$$\exp\left(\frac{\psi_A - \varepsilon_A}{\Theta_A} + \frac{\psi_B - \varepsilon_B}{\Theta_B}\right) \tag{97}$$

и даже приближенно не пропорциональна никакому выражению вида (96).

Прежде чем переходить к дальнейшему исследованию распределения по фазам, которое мы назвали каноническим, интересно выяснить, присущи ли рассмотренные выше свойства, относящиеся к статистическому равновесию, только этому распределению или они характерны и для других распределений.

Если η' и η'' — показатели вероятности двух независимых ансамблей, каждый из которых находится в статистическом равновесии, то $\eta' + \eta''$ есть показатель вероятности ансамбля, образованного попарными объединениями всех систем первого ансамбля с системами второго. Разумеется, этот третий ансамбль будет находиться в статистическом равновесии, а любая функция от $\eta' + \eta''$ будет интегралом движения. Пусть теперь в составные

[12] Необходимо отметить, что установленное выше условие, относящееся к силам взаимодействия между различными системами, полностью аналогично тому, которое должно выполняться в соответствующем случае в термодинамике. Простейший способ проверить равенство температур двух тел состоит в том, чтобы привести их в тепловой контакт и убедиться, что они остались в равновесии. Прямой тепловой контакт подразумевает, что между телами действуют молекулярные силы. Указанная проверка будет невозможна, если нельзя пренебречь энергией этих сил по сравнению с собственной энергией тел. Например, если между телами идет интенсивная химическая реакция или если число частиц, подвергающихся действию поверхностных сил, сравнимо с полным числом частиц (как обстоит дело для тел, имеющих вид чрезвычайно тонких пленок), то контакт между телами, имеющими одинаковую температуру, может вызвать заметное тепловое возмущение, и здесь утрачивается надежный критерий равенства температур.

системы введены некоторые бесконечно малые силы. Тогда, если $\eta' + \eta''$ (или бесконечно близкая к ней функция) по-прежнему остается интегралом движения, то это должно быть связано с природой вводимых сил или, если силы не определены полностью, с некоторыми наложенными на них ограничениями. Например, в только что рассмотренном случае показатель $\eta' + \eta''$ есть функция энергии составной системы, а добавленные бесконечно малые силы удовлетворяют закону сохранения энергии.

Другое естественное предположение, относящееся к природе вводимых сил, заключается в том, что они не должны изменять момент импульса составной системы. Чтобы располагать примером, в котором момент импульса составной системы будет интегралом движения, представим себе, что материальные частицы заключены в двух концентрических сферических оболочках, причем для предотвращения прохождения частиц через граничные поверхности оболочки отталкивают частицы с силами, направленными вдоль линий, проходящих через общий центр оболочек. Тогда, если между частицами из различных оболочек отсутствуют силы взаимодействия, не только энергия, но и три проекции (на оси, проходящие через центр) момента импульса всех частиц, заключенных в каждой из оболочек, будут интегралами движения.

Далее, представим себе ансамбль систем, состоящих из частиц, заключенных в одну из оболочек, и распределенных с показателем вероятности

$$A - \frac{\varepsilon}{\Theta} + \frac{\omega_1}{\Omega_1} + \frac{\omega_2}{\Omega_2} + \frac{\omega_3}{\Omega_3}, \tag{98}$$

где ε — энергия системы, ω_1, ω_2, ω_3 — три проекции момента импульса, а остальными буквами обозначены постоянные. Подобным образом представим себе второй ансамбль, образованный системами частиц из другой оболочки, распределенными с показателем вероятности

$$A' - \frac{\varepsilon'}{\Theta} + \frac{\omega_1'}{\Omega_1} + \frac{\omega_2'}{\Omega_2} + \frac{\omega_3'}{\Omega_3}, \tag{99}$$

где обозначения имеют тот же смысл, что и в предыдущей формуле, причем Θ, Ω_1, Ω_2, Ω_3 в обоих случаях одинаковы. Очевидно, что оба ансамбля будут находиться в статистическом равновесии; следовательно, равновесным будет и ансамбль составных систем, образованных объединением каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго. Такой третий ансамбль будет обладать показателем вероятности

$$A + A' - \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\Theta} + \frac{\omega_1 + \omega_1'}{\Omega_1} + \frac{\omega_2 + \omega_2'}{\Omega_2} + \frac{\omega_3 + \omega_3'}{\Omega_3}, \tag{100}$$

где четыре числителя представляют функции фазы, являющиеся интегралами движения составных систем.

Если теперь в каждую систему этого третьего ансамбля ввести бесконечно малые потенциальные силы притяжения или отталкивания, действующие между частицами различных оболочек и определенные одним и тем же законом для всех систем, то функции $\omega_1 + \omega_1'$, $\omega_2 + \omega_2'$ и $\omega_3 + \omega_3'$ останутся

интегралами движения; при этом интегралом движения будет также и функция, бесконечно близкая к $\varepsilon + \varepsilon'$. Следовательно, необходимо произвести лишь бесконечно малое изменение в распределении по фазам ансамбля составных систем (100), чтобы оно стало равновесным. Эти свойства полностью аналогичны свойствам канонических ансамблей [13].

Пусть теперь связи между силами и координатами выражаются линейными соотношениями. Тогда в системе будут существовать определенные типы «нормальных» колебаний, суперпозицией которых можно считать истинное движение; при этом полную энергию можно разбить на части, соответствующие колебаниям различных типов. Эти парциальные энергии будут интегралами движения, и, если система распределена с показателем, являющимся произвольной функцией парциальных энергий, ансамбль будет находиться в статистическом равновесии. Пусть показатель вероятности является линейной функцией парциальных энергий, скажем имеет вид

$$A - \frac{\varepsilon_1}{\Theta_1} - \ldots - \frac{\varepsilon_n}{\Theta_n}. \tag{101}$$

Предположим, что имеется также второй ансамбль, образованный системами, в которых силы линейно зависят от координат. Пусть эти системы распределены по фазам с показателем, являющимся линейной функцией от энергий отдельных нормальных колебаний, скажем

$$A' - \frac{\varepsilon_1'}{\Theta_1'} - \ldots - \frac{\varepsilon_m'}{\Theta_m'}. \tag{102}$$

Поскольку каждый из ансамблей находится в статистическом равновесии, ансамбль, образованный объединением каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго, также будет находиться в статистическом равновесии. Его распределение по фазам будет определяться показателем

$$A + A' - \frac{\varepsilon_1}{\Theta_1} - \ldots - \frac{\varepsilon_n}{\Theta_n} - \frac{\varepsilon_1'}{\Theta_1'} - \ldots - \frac{\varepsilon_m'}{\Theta_m'}, \tag{103}$$

где парциальные энергии, стоящие в числителях, будут интегралами движения составных систем, образующих третий ансамбль.

Если теперь ввести в составные системы бесконечно малые силы, которые действуют между подсистемами и имеют тот же вид, что и прежние силы (напомним, что они потенциальны и зависят от координат линейно), то по-прежнему будут существовать $n + m$ типов нормальных колебаний с $n + m$ парциальными энергиями, являющимися независимыми интегралами движения. Если все $n + m$ исходных нормальных колебаний обладали

---

[13] В приведенных выше показателях вероятностей нельзя отбросить член, содержащий энергию, так как в противном случае невозможно удовлетворить уравнению (89).

Исследование описанного случая статистического равновесия может служить основой теории термодинамического равновесия вращающихся тел — предмета, изложенного Максвеллом в трактате «On Boltzmann's Theorem on the average Distribution of Energy in a System of material Points».— Cambr. Phil. Trans., 1878, **12**, p. **547**.

различными периодами, то новые типы нормальных колебаний будут лишь бесконечно мало отличаться от старых, и парциальные энергии, являющиеся интегралами движения, будут зависеть от фазы почти так же, как и старые. Следовательно, после введения воображаемых бесконечно малых сил распределение по фазам ансамбля составных систем будет лишь бесконечно мало отличаться от статистически равновесного.

Если некоторые типы нормальных колебаний имеют одинаковые периоды, то ситуация будет не столь простой. В этом случае введение бесконечно малых сил может полностью изменить типы нормальных колебаний [14]. Однако сумма парциальных энергий всех колебаний, имевших первоначально одинаковый период, будет примерно совпадать (как функция фазы, т. е. координат и импульсов) с суммой парциальных энергий нормальных колебаний, имеющих после введения дополнительных сил тот же самый или приблизительно тот же период. Следовательно, если парциальные энергии в показателях вероятности (101) и (102), которые соответствуют нормальным колебаниям с одинаковым периодом, имеют одинаковые делители, то это же справедливо и для показателя вероятности ансамбля составных систем (103); значит, соответствующее распределение будет лишь бесконечно мало отличаться от того, которое существовало бы в статистическом равновесии после введения новых сил [14].

Сказанное останется справедливым, если в показателях вероятностей каждого из исходных ансамблей заменить член (или члены), относящийся к колебаниям с любым периодом, который отсутствует в другом ансамбле, на произвольную функцию от соответствующей этому периоду полной энергии (на эту функцию необходимо наложить лишь одно общее ограничение, выраженное формулой (89)). Однако для того чтобы ансамбль составных систем (с дополнительными силами) всегда находился вблизи статистического равновесия, необходимо, чтобы показатели исходных ансамблей были линейными функциями парциальных энергий, соответствующих колебаниям с общими для двух ансамблей периодами, и чтобы в обоих показателях коэффициенты при указанных энергиях были одинаковы [15].

Таким образом, свойства канонически распределенных ансамблей систем по отношению к равновесным состояниям новых ансамблей (которые можно образовать всевозможными сочетаниями каждой системы первого ансамбля с каждой системы второго) не являются характерными только для них: аналогичными свойствами обладают и некоторые другие распределения при особых ограничениях, наложенных на рассматриваемые системы и силы. И все же очевидно, что простейшим среди всех распределений является ка-

[14] Интересно сравнить полученные выше соотношения с теми законами, которые относятся к обмену энергией между телами посредством излучения, хотя явления, связанные с излучением, полностью лежат вне рамок настоящего исследования, ограниченного изучением систем с конечным числом степеней свободы.

[15] По всей видимости, сказанное достаточно проиллюстрировать на простом случае, когда для каждой системы $n = 1$. Если в двух системах периоды колебаний различны, то системы могут быть распределены с любой плотностью вероятности, зависящей от их энергий. Если, однако, периоды одинаковы, то системы должны быть распределены канонически с одинаковыми модулями для того, чтобы ансамбль составных систем с дополнительными силами мог находиться в статистическом равновесии.

ноническое и что по отношению к нему рассмотренные выше свойства выполняются при самых слабых ограничениях.

Возвращаясь к случаю канонического распределения, найдем дальнейшие аналогии с термодинамическими свойствами систем. Для этого, как и в предыдущих главах [16], предположим, что потенциальная энергия ε_q зависит не только от координат $q_1, \ldots, q_n$, определяющих конфигурацию системы, но и от некоторых координат $a_1, a_2, \ldots$, относящихся к телам, названным *внешними*. Последнее означает, что эти тела не рассматриваются как какая-либо составная часть нашей системы, хотя от их положений и зависят силы, действующие на систему. Силы, с которыми система действует на эти внешние тела, будут равны $-\partial\varepsilon_q/\partial a_1$, $-\partial\varepsilon_q/\partial a_2, \ldots$, тогда как $-\partial\varepsilon_q/\partial q_1, \ldots, -\partial\varepsilon_q/\partial q_n$ представляют все силы, действующие на тела системы, причем сюда входят силы, зависящие не только от конфигурации самой системы, но и от координат внешних тел. Подразумевается, что ε_p зависит только от $q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$, или, другими словами, что кинетическая энергия тел, названных внешними, не дает вклада в кинетическую энергию системы. Значит, можно написать

$$\partial\varepsilon/\partial a_1 = \partial\varepsilon_q/\partial a_1 = -A_1, \tag{104}$$

хотя аналогичное уравнение не будет справедливым для производных по внутренним координатам.

Мы всегда будем предполагать, что внешние координаты имеют одинаковые значения для всех систем любого ансамбля. Очевидно, что в случае канонического распределения (когда показатель вероятности фазы является линейной функцией энергии) распределение будет зависеть от значений внешних координат, ибо от них зависит энергия. В уравнении, определяющем ψ,

$$e^{-\psi/\Theta} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{105}$$

при интегрировании следует рассматривать внешние координаты $a_1, a_2, \ldots$ (содержащиеся неявно в ε) и величину Θ как постоянные. Написанное уравнение означает, что ψ является функцией указанных постоянных. Если представить себе, что их значения изменились, а ансамбль распределен канонически соответственно их новым значениям, то, дифференцируя (105), получим

$$e^{-\psi/\Theta}\left(-\frac{1}{\Theta}\,d\psi + \frac{\psi}{\Theta^2}\,d\Theta\right) = \frac{1}{\Theta^2}\,d\Theta \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} \varepsilon e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n -$$
$$- \frac{1}{\Theta}\,da_1 \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1} e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n - \frac{1}{\Theta}\,da_2 \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_2} e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n - \ldots, \tag{106}$$

[16] См. в особенности гл. I, с. 354—355.

или, умножая на $\Theta e^{\psi/\Theta}$ и полагая

$$-\partial\varepsilon/\partial a_1 = A_1, \quad -\partial\varepsilon/\partial a_2 = A_2, \ldots,$$

получим

$$-d\psi + \frac{\psi}{\Theta} d\Theta = \frac{1}{\Theta} d\Theta \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int \varepsilon e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dq_n +$$

$$+ da_1 \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int A_1 e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dq_n + da_2 \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int A_2 e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dq_n + \ldots \quad (107)$$

Далее, среднее значение по ансамблю от любой величины (обозначаемое в общем случае горизонтальной чертой над соответствующей буквой) определяется уравнением

$$\bar{u} = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int u e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dq_n. \quad (108)$$

Сравнивая с предыдущим уравнением, находим

$$d\psi = \frac{\psi}{\Theta} d\Theta - \frac{\varepsilon}{\Theta} d\Theta - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \ldots \quad (109)$$

Но, поскольку

$$(\psi - \varepsilon)/\Theta = \eta \quad (110)$$

и

$$(\psi - \bar{\varepsilon})/\Theta = \bar{\eta}, \quad (111)$$

то

$$d\psi = \bar{\eta}\, d\Theta - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \ldots \quad (112)$$

Более того, поскольку (111) дает

$$d\psi - d\bar{\varepsilon} = \Theta\, d\bar{\eta} + \bar{\eta}\, d\Theta, \quad (113)$$

имеем также

$$d\bar{\varepsilon} = -\Theta\, d\bar{\eta} - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \ldots. \quad (114)$$

Это уравнение, если не обращать внимания на знаки усреднения, идентично по форме термодинамическому соотношению

$$d\eta = \frac{d\varepsilon + A_1 da_1 + A_2 da_2 + \ldots}{T}, \quad (115)$$

или

$$d\varepsilon = T d\eta - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots, \quad (116)$$

устанавливающему связь между энергией, температурой и энтропией некоторого тела, находящегося в термодинамическом равновесии, а также силами, с которыми оно действует на окружающие тела. Это соотношение является математическим выражением второго начала термодинамики для обратимых процессов. Модуль распределения в статистическом уравнении

соответствует температуре в термодинамическом, а средний показатель вероятности, *взятый с обратным знаком*, соответствует энтропии. Однако в термодинамическом уравнении энтропия η является величиной, которая определяется лишь самим уравнением (116), и притом неоднозначно, а лишь с точностью до произвольной постоянной интегрирования, так как уравнение содержит лишь ее дифференциал. В противоположность этому величина $\bar{\eta}$ в статистическом уравнении полностью определена как среднее по каноническому ансамблю систем от логарифма плотности вероятности фазы.

Можно также сравнить уравнение (112) с термодинамическим уравнением

$$d\psi = -\eta dT - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots, \tag{117}$$

в котором ψ обозначает функцию, равную разности между энергией и произведением температуры на энтропию.

Вопрос о том, до какой степени и в каком смысле аналогия между этими уравнениями может являться обоснованием термодинамических уравнений или объяснять поведение материальных систем, описываемое теоремами термодинамики, мы отложим до тех пор, пока не будут проведены дальнейшие исследования свойств ансамбля систем, распределенного по фазам в соответствии с рассматриваемым здесь законом. Отмеченные выше аналогии могут по крайней мере послужить поводом для проведения такого исследования, которое, естественно, должно начинаться с вычисления усредненных по ансамблю значений наиболее важных физических величин и с нахождения распределения ансамбля по различным значениям этих величин.

Глава V
СРЕДНИЕ ЗНАЧЕНИЯ В КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ СИСТЕМ

В простом, но важном случае системы, состоящей из материальных точек, используя прямоугольные координаты, получим для произведения дифференциалов координат

$$dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dx_\nu dy_\nu dz_\nu$$

и для произведения дифференциалов импульсов

$$m_1 d\dot{x}_1 m_1 d\dot{y}_1 m_1 d\dot{z}_1 \ldots m_\nu d\dot{x}_\nu m_\nu d\dot{y}_\nu m_\nu d\dot{z}_\nu.$$

Произведение этих выражений, представляющее собой элемент фазового объема, можно кратко записывать в виде

$$m_1 d\dot{x}_1 \ldots m_\nu d\dot{z}_\nu dx_1 \ldots dz_\nu.$$

Интеграл

$$\int \ldots \int e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} m_1\, d\dot{x}_1 \ldots m_\nu\, d\dot{z}_\nu\, dx_1 \ldots dz_\nu \tag{118}$$

представляет вероятность того, что некоторая система, случайно выбранная из канонической распределенного ансамбля, лежит в заданных фазовых пределах.

В рассматриваемом случае

$$\varepsilon = \varepsilon_q + \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 + \ldots + \frac{1}{2} m_\nu \dot{z}_\nu^2 \tag{119}$$

и

$$e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} = e^{(\psi-\varepsilon_q)/\Theta} e^{-m_1\dot{x}_1^2/2\Theta} \ldots e^{-m_\nu \dot{z}_\nu^2/2\Theta}. \tag{120}$$

Потенциальная энергия ε_q не зависит от скоростей, и если пределы интегрирования по координатам не зависят от скоростей, а пределы интегрирования по скоростям не зависят друг от друга и от координат, то кратный интеграл можно записать в виде произведения интегралов

$$\int \ldots \int e^{(\psi-\varepsilon_q)/\Theta} dx_1 \ldots dz_\nu \int e^{-m_1\dot{x}_1^2/2\Theta} m_1 \, d\dot{x}_1 \ldots \int e^{-m_\nu \dot{z}_\nu^2/2\Theta} m_\nu \, d\dot{z}_\nu. \tag{121}$$

Это показывает, что вероятность того, что конфигурация лежит в любых заданных пределах, не зависит от значений скоростей, а вероятность того, что произвольная компонента скорости лежит в любых заданных пределах, не зависит от значений остальных компонент скорости и от конфигурации.

Так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-m_1\dot{x}_1^2/2\Theta} m_1 \, d\dot{x}_1 = \sqrt{2\pi m_1 \Theta} \tag{122}$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 e^{-m_1\dot{x}_1^2/2\Theta} m_1 d\dot{x}_1 = \sqrt{\frac{1}{2} \pi m_1 \Theta^3}, \tag{123}$$

то среднее значение той части кинетической энергии, которая связана с компонентой скорости $\dot{x}_1$ и выражается через отношение этих интегралов, равно $\Theta/2$. Это справедливо независимо от того, берется ли среднее по всему ансамблю или по некоторой частной конфигурации, берется ли оно независимо от значений других компонент скоростей или вычисляется лишь для тех систем, в которых остальные компоненты скоростей имеют фиксированные (или лежащие в заданных пределах) значения.

Число всех координат равно 3ν или n. Следовательно, для среднего значения кинетической энергии системы получаем

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{3}{2} \nu\Theta = \frac{1}{2} n\Theta. \tag{124}$$

Эта формула справедлива независимо от того, производится ли усреднение по всему ансамблю или же мы ограничиваемся единственной конфигурацией.

Таким образом, компоненты скоростей распределены в соответствии с «законом распределения ошибок»; вероятность того, что значение любой компоненты скорости лежит в произвольных пределах, равна соответствующему интегралу в (121), вычисленному в данных пределах и деленному на $(2\pi m\Theta)^{1/2}$, т. е. на значение того же интеграла, взятого в бесконечных пре-

делах. Поэтому вероятность того, что $\dot{x}_1$ лежит в заданных пределах, равна

$$(m_1/2\pi\Theta)^{1/2}\int e^{-m_1\dot{x}_1^2/2\Theta}\,d\dot{x}_1. \tag{125}$$

Это выражение будет выглядеть значительно проще, если выразить скорость в безразмерных переменных

$$s=(m_1/2\Theta)^{1/2}\dot{x}_1.$$

Тогда вероятность того, что s лежит в заданных пределах, выражается функцией

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int e^{-s^2}\,ds. \tag{126}$$

Здесь s — отношение данной компоненты скорости к ее значению, соответствующему энергии Θ; иными словами, s^2 — это частное от деления энергии, связанной с данной компонентой скорости, на Θ. Следовательно, распределение по парциальным энергиям, соответствующим различным компонентам скоростей, одинаково для всех компонент.

Вероятность того, что конфигурация системы лежит в произвольно заданных пределах, выражается интегралом

$$M^{3/2}(2\pi\Theta)^{3\nu/2}\int\ldots\int e^{(\psi-\varepsilon_q)/\Theta}\,dx_1\ldots dz_\nu, \tag{127}$$

взятым в этих пределах. Здесь M — произведение всех масс. Эта формула получается подстановкой значений всех интегралов по скоростям, взятым в бесконечных пределах, в формулу (121).

Весьма похожие результаты можно получить и в общем случае для консервативной системы с n степенями свободы. Поскольку ε_p — однородная квадратичная форма от импульсов, ее можно представить в виде суммы

$$\varepsilon_p=\frac{1}{2}p_1\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial p_1}+\ldots+\frac{1}{2}p_n\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial p_n}, \tag{128}$$

причем, не меняя обозначений, здесь можно писать ε вместо ε_p. Для любой заданной конфигурации среднее значение первого члена суммы выражается частным

$$\frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_1}e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\,dp_1\ldots dp_n}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\ldots\int\limits_{-\infty}^{+\infty}e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\,dp_1\ldots dp_n}. \tag{129}$$

Интегрируя по частям, имеем

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}p_1e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_1}\,dp_1=\Theta\int\limits_{-\infty}^{+\infty}e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\,dp_1. \tag{130}$$

Подставляя в (129), находим, что указанное частное равно $\Theta/2$; следовательно, это и есть среднее значение $\frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}$ для заданной конфигурации. Так как оно не зависит от конфигурации, среднее значение по всему ансамблю будет таким же, в чем легко убедиться и непосредственно. (Чтобы представленное доказательство относилось непосредственно ко всему ансамблю, достаточно заменить в кратных интегралах $dp_1 \ldots dp_n$ на $dp_1, \ldots, dq_n$.) Таким образом, при любой заданной конфигурации или при усреднении по всему ансамблю для среднего значения полной кинетической энергии получаем $^1/_2 n\Theta$, что уже было установлено ранее для случая материальных точек.

Чтобы понять с точки зрения механики смысл отдельных слагаемых, на которые в формуле (128) разбита кинетическая энергия, представим себе, что наша система переведена из состояния покоя в рассматриваемое состояние движения действием некоторых сил (отличных от тех, которые получаются из ε_q, и настолько превосходящих их по величине, что последними можно пренебречь), причем это произошло столь быстро, что конфигурация системы за это время не смогла заметно измениться, и таким способом, что отношения компонент скоростей во время перехода оставались постоянными. Если работа этих сил равна

$$F_1 dq_1 + \ldots + F_n dq_n,$$

то в течение того промежутка времени, когда действуют эти силы, уравнения движения (3) дают

$$\dot{p}_1 = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial q_1} - \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial q_1} + F_1 = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} + F_1.$$

Работу силы F_1 можно вычислить, записав

$$\int F_1\, dq_1 = \int \dot{p}_1\, dq_1 + \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}\, dq_1,$$

причем, поскольку за время действия сил конфигурация не успела существенно измениться, последним членом можно пренебречь. (Заметим, что остальные члены содержат множители, которые возрастают с уменьшением времени действия сил.) Следовательно, имеем

$$\int F_1 dq_1 = \int \dot{p}_1 \dot{q}_1\, dt = \int \dot{q}_1\, dp_1 = \frac{\dot{q}_1}{p_1} \int p_1\, dp_1. \qquad (131)$$

Здесь учтено, что отношение $\dot{q}_1/p_1$ является постоянным, ибо импульсы p зависят от q линейно (с коэффициентами, содержащими q), а мы предположили, что во время действия сил координаты q и отношения скоростей $\dot{q}$ остаются неизменными [15]. Очевидно, что последний интеграл следует вычислять в пределах от нуля до того значения p_1, которое соответствует первоначальной фазе; можно считать, что к этой же фазе относятся и величины, стоящие перед знаком интеграла. Таким образом, получаем

$$\int F_1\, dq_1 = \frac{1}{2} p_1 \dot{q}_1 = \frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}. \qquad (132)$$

Это означает, что различные слагаемые, на которые в формуле (128) разбита кинетическая энергия, представляют собой порции энергии, сообщаемые системе силами $F_1, \ldots, F_n$ при оговоренных выше условиях.

Следующее преобразование не только дает среднее значение кинетической энергии, но и позволяет отделить распределение ансамбля по конфигурациям от его распределения по скоростям.

Вследствие того, что $2\varepsilon_p$ — однородная квадратичная форма от p, принимающая лишь неотрицательные значения, ее всегда можно представить (причем различными способами) в виде суммы квадратов некоторых функций, линейных по импульсам p[17]. В общем случае коэффициенты этих линейных функций (так же как и коэффициенты квадратичной формы) следует рассматривать как функции q. Пусть

$$2\varepsilon_p = u_1^2 + u_2^2 + \ldots + u_n^2, \tag{133}$$

где $u_1, \ldots, u_n$ — линейные функции p. Если через

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)}$$

обозначить якобиан этого преобразования, т. е. детерминант, составленный из $\partial p_r / \partial u_s$, то в любой из наших формул под знаками кратных интегралов можно заменить

$$dp_1 \ldots dp_n$$

на

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)} du_1 \ldots du_n.$$

Следует отметить, что введенный определитель зависит только от координат q. Его знак определяется взаимным порядком переменных в числителе и знаменателе. Однако, поскольку нумерация переменных u производится только для того, чтобы различать их между собой, причем не предполагается никакой специальной связи между переменными p и u с одинаковыми индексами, мы, очевидно, можем, не теряя общности, считать нумерацию такой, что определитель будет положительным.

Если интегрирование должно производиться по всем значениям p (при фиксированных q) по одному и только по одному разу, то, поскольку переменные u зависят от p линейно, они пробегают один и только один раз все значения, содержащиеся в пределах $\pm\infty$. Если отказаться от предположения, сформулированного в предыдущем абзаце, то верхние пределы интегрирования по u не обязательно будут равны $+\infty$, что легко усмотреть, изменив знаки у некоторых из этих переменных. Однако при сделанном предположении (о том, что определитель всегда положителен) мы можем взять в качестве верхнего предела $+\infty$ и нижнего $-\infty$ для всех u. Аналогичные рассуждения будут справедливы и в том случае, если интегрирование про-

[17] Для указанного приведения требуется лишь многократное повторение процедуры «выделения полного квадрата», которую используют при решении квадратных уравнений.

изводится не по всем значениям переменных p и, следовательно, не по всем значениям u. Соответствующие интегралы всегда можно брать в пределах от меньшего значения u до большего.

Таким образом, общий интеграл, определяющий относительную долю систем ансамбля, лежащих в произвольно заданных фазовых пределах, приводится к виду

$$\int \ldots \int e^{(\psi-\varepsilon_q)/\Theta} \frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)} e^{-(u_1^2+\ldots+u_n^2)/2\Theta} du_1 \ldots du_n \, dq_1 \ldots dq_n. \quad (134)$$

Следовательно, совершенно независимо от того, берется ли среднее по всему ансамблю или при некоторой заданной конфигурации, для среднего значения части кинетической энергии, выражаемой $^1/_2 u_1^2$, получаем

$$\frac{1}{2}\overline{u_1^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} u_1^2 e^{-u_1^2/2\Theta} du_1}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-u_1^2/2\Theta} du_1} = \frac{\left(\frac{1}{2}\pi\Theta^3\right)^{1/2}}{(2\pi\Theta)^{1/2}} = \frac{\Theta}{2}, \quad (135)$$

а для среднего значения полной кинетической энергии, как и раньше, имеем $^1/_2 n\Theta$.

Относительная доля тех систем ансамбля, которые лежат в любых заданных *конфигурационных* пределах, получается из (134) интегрированием по всем u от $-\infty$ до $+\infty$. Это дает

$$(2\pi\Theta)^{n/2} \int \ldots \int e^{(\psi-\varepsilon_q)/\Theta} \frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)} dq_1 \ldots dq_n, \quad (136)$$

откуда следует, что значение якобиана не зависит от способа, которым $2\varepsilon_p$ было представлено в виде суммы квадратов. Этот факт можно проверить и непосредственно, получив одновременно более удобное представление для якобиана, если поступить следующим образом.

Заметим, что, так как переменные u зависят от p линейно, а импульсы p связаны линейной зависимостью с $\dot{q}$, переменные u будут линейными функциями $\dot{q}$; следовательно, величины вида $\partial u/\partial \dot{q}$ не будут зависеть от $\dot{q}$, а будут функциями только координат q. Возьмем в качестве общего элемента якобиана $\partial p_x/\partial u_y$. Имеем

$$\frac{\partial p_x}{\partial u_y} = \frac{\partial}{\partial u_y} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{q}_x} = \frac{\partial}{\partial u_y} \sum_{r=1}^{n} \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_r} \frac{\partial u_r}{\partial \dot{q}_x} = \sum_{r=1}^{n} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_y \partial u_r} \frac{\partial u_r}{\partial \dot{q}_x} = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_x} \frac{\partial \varepsilon}{\partial u_y} = \frac{\partial u_y}{\partial \dot{q}_x}. \quad (137)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)} = \frac{\partial (u_1, \ldots, u_n)}{\partial (\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)} \quad (138)$$

и

$$\left(\frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(u_1, \ldots, u_n)}\right)^2 = \left(\frac{\partial(u_1, \ldots, u_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}\right)^2 = \frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}. \qquad (139)$$

Все эти определители зависят только от координат q [18]. Очевидно, что последний из них является гессианом, т. е. определителем, образованным из вторых производных от кинетической энергии по $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$. Будем обозначать его через $\Delta_{\dot{q}}$. Определитель, обратный к нему,

$$\frac{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)},$$

является гессианом кинетической энергии, рассматриваемой как функция p. Мы будем обозначать его через Δ_p.

Если ввести обозначения

$$e^{-\psi_p/\Theta} = \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_p/\Theta} \Delta_p^{1/2} \, dp_1 \ldots dp_n =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-u_1^2 - \ldots - u_n^2}{2\Theta}} du_1 \ldots du_n = (2\pi\Theta)^{n/2} \qquad (140)$$

и

$$\psi_q = \psi - \psi_p, \qquad (141)$$

то относительную долю систем ансамбля, лежащих в произвольно заданных конфигурационных пределах (см. формулу (136)), можно записать как

$$\int \ldots \int e^{(\psi_q - \varepsilon_q)/\Theta} \Delta_q^{1/2} \, dq_1 \ldots dq_n. \qquad (142)$$

Постоянную ψ_q можно определить условием, что интеграл взятый по всем значениям координат, равен единице [19].

---

[18] Заметим, что доказательство формулы (137) основано на линейной зависимости u от $\dot{q}$; именно вследствие этого факта выражение $\partial u_r / \partial \dot{q}_x$ постоянно по отношению к рассматриваемому здесь дифференцированию. Ср. это с примеч. на с. 361.

[19] В простом, но важном случае $\Delta_{\dot{q}}$ не зависит от q, а ε_q является квадратичной формой от координат [16]. Если минимальное значение ε_q (или ε), совместимое с заданными значениями внешних координат, обозначить через ε_a, то уравнение, служащее для определения ψ_q, можно будет записать в виде

$$e^{(\varepsilon_a - \psi_q)/\Theta} = \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\varepsilon_q - \varepsilon_a)/\Theta} dq_1 \ldots dq_n.$$

Если обозначить через $q_1', \ldots, q_n'$ те значения переменных $q_1, \ldots, q_n$, при которых ε_q достигает минимума, то очевидно, что $\varepsilon_q - \varepsilon_a$ будет однородной квадратичной формой разностей $q_1 - q_1', \ldots$, причем $dq_1, \ldots, dq_n$ можно рассматривать как дифференциалы этих разностей. Следовательно, вычисление выписанного интеграла аналитически

Если ансамбль систем распределен по *конфигурациям* согласно этой формуле, иными словами, если его распределение по конфигурациям имеет такой же вид, как и в ансамбле, канонически распределенном по фазам, то мы будем говорить, отвлекаясь от его распределения по скоростям, что ансамбль *канонически распределен по конфигурациям.*

подобно вычислению интеграла

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_p/\Theta}\, dp_1 \ldots dp_n,$$

для которого мы получили значение $\Delta_p^{-1/2}(2\pi\Theta)^{n/2}$. Тем же методом (или по аналогии) получаем

$$e^{(\varepsilon_a-\psi_q)/\Theta} = \left(\frac{\Delta_{\dot q}}{\Delta_q}\right)^{1/2} (2\pi\Theta)^{n/2},$$

где Δ_q — гессиан потенциальной энергии как функции от q. Заметим, что Δ_q зависит от сил, действующих в системе, но не зависит от масс, тогда как $\Delta_{\dot q}$ (или обратная к нему величина Δ_p) зависит от масс, но не зависит от сил. Несмотря на то что каждый из гессианов зависит от используемой системы координат, их отношение $\Delta_q/\Delta_{\dot q}$ имеет одно и то же значение во всех системах координат.

Умножая последнее уравнение на (140), получаем

$$e^{(\varepsilon_a-\psi)/\Theta} = \left(\frac{\Delta_{\dot q}}{\Delta_q}\right)^{1/2} (2\pi\Theta)^{n}.$$

Для среднего значения потенциальной энергии имеем

$$\bar\varepsilon_q - \varepsilon_a = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} (\varepsilon_q - \varepsilon_a) e^{-(\varepsilon_q-\varepsilon_a)/\Theta} dq_1 \ldots dq_n}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-(\varepsilon_q-\varepsilon_a)/\Theta} dq_1 \ldots dq_n}.$$

Вычисление этой величины аналогично вычислению среднего значения кинетической энергии

$$\frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_p e^{-\varepsilon_p/\Theta} dp_1 \ldots dp_n}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varepsilon_p/\Theta} dp_1 \ldots dp_n},$$

для которого мы получили значение $^1/_2 n\Theta$. Соответственно

$$\bar\varepsilon_q - \varepsilon_a = \frac{1}{2} n\Theta.$$

Складывая это уравнение с

$$\bar\varepsilon_p = \frac{1}{2} n\Theta,$$

получаем

$$\bar\varepsilon - \varepsilon_a = n\Theta.$$

При произвольно заданной конфигурации относительная доля систем, для которых все скорости заключены в некоторых пределах, выражается частным от деления кратного интеграла с этими пределами интегрирования

$$\int \ldots \int e^{-\varepsilon_p/\Theta} dp_1 \ldots dp_n$$

или равной ему величины

$$\int \ldots \int e^{\frac{-u_1^2 - \ldots - u_n^2}{2\Theta}} \Delta_q^{1/2} du_1 \ldots du_n$$

на значение того же интеграла, взятого в пределах $\pm\infty$. Очевидно, что значение второго интеграла в пределах $\pm\infty$ равно

$$\Delta_{\dot{q}}^{1/2} (2\pi\Theta)^{n/2}.$$

Следовательно, указанное число систем можно записать в виде

$$\int \ldots \int e^{(\psi_p - \varepsilon_p)/\Theta} du_1 \ldots du_n \tag{143}$$

или еще в двух эквивалентных формах:

$$\int \ldots \int e^{(\psi_p - \varepsilon_p)/\Theta} \Delta_p^{1/2} dp_1 \ldots dp_n, \tag{144}$$

$$\int \ldots \int e^{(\psi_p - \varepsilon_p)/\Theta} \Delta_{\dot{q}}^{1/2} d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n. \tag{145}$$

Если системы распределены по скоростям в соответствии с этими формулами, т. е. если распределение по скоростям аналогично тому, которое реализуется в ансамбле, канонически распределенном по фазам, то мы будем говорить, что они *канонически распределены по скоростям.*

Относительное число систем всего ансамбля, заключенных в произвольно заданных фазовых пределах, которое ранее записывалось в виде

$$\int \ldots \int e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dp_n \, dq_1 \ldots dq_n, \tag{146}$$

можно также представить в виде

$$\int \ldots \int e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta} \Delta_{\dot{q}} \, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n \, dq_1 \ldots dq_n. \tag{147}$$

Глава VI

ОБЪЕМ В ПРОСТРАНСТВЕ КОНФИГУРАЦИЙ И ОБЪЕМ В ПРОСТРАНСТВЕ СКОРОСТЕЙ

Формулы последних абзацев предыдущей главы, относящиеся к каноническим ансамблям, приводят к некоторым общим понятиям и принципам, которые мы рассмотрим в настоящей главе и применение которых вовсе не ограничивается каноническим законом распределения [20].

В главе IV мы видели, что распределение, названное нами каноническим, не зависит от используемой для его описания системы координат, а полностью определяется своим модулем. Отсюда следует, что величина кратного интеграла (142), представляющая относительное число систем ансамбля, конфигурации которых заключены в определенных пределах, не зависит от системы координат, а полностью определяется граничными конфигурациями и модулем. Далее, как мы уже знаем, величина ψ не зависит от системы координат, в которой она определяется. То же, очевидно, справедливо и для величины ψ_p, определяемой уравнением (140), а вследствие (141) и для величины ψ_q. Следовательно, экспоненциальный множитель в кратном интеграле (142) есть величина, которая не зависит от системы координат. Отсюда вытекает, что величина кратного интеграла вида

$$\int \ldots \int \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n \tag{148}$$

не зависит от системы координат, используемой для его вычисления, что сразу же станет очевидным, если допустить, что область интегрирования разбита на части столь малые, что в каждой из них экспоненциальный множитель можно рассматривать как постоянный.

Аналогично из формул (144) и (145), выражающих вероятность того, что скорости некоторой системы (из канонического ансамбля) с заданной конфигурацией заключены в определенных пределах, следует, что кратные интегралы вида

$$\int \ldots \int \Delta_p^{1/2}\, dp_1 \ldots dp_n \tag{149}$$

или

$$\int \ldots \int \Delta_q^{1/2}\, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n \tag{150}$$

имеют значения, не зависящие от используемой системы координат, если интегралы относятся лишь к скоростям, возможным при заданной конфигурации, и пределы определены заданными скоростями.

---

[20] Фактически эти понятия и принципы таковы, что при более логичном расположении материала их следовало бы рассматривать в связи с понятиями и принципами гл. I, с которыми они тесно связаны. Строгие требования к логическому порядку были принесены в жертву естественному развитию предмета; при этом некоторые весьма простые понятия не вводились до тех пор, пока они не появлялись сами собой при изучении возникающих проблем.

Эти утверждения легко проверить непосредственно. Ранее было доказано, что

$$\frac{\partial(P_1, \ldots, P_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)} = \frac{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)} = \frac{\partial(q_1, \ldots, q_n)}{\partial(Q_1, \ldots, Q_n)},$$

где $q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$ и $Q_1, \ldots, Q_n, P_1, \ldots, P_n$ — две системы импульсов и координат [21]. Отсюда следует, что

$$\int \ldots \int \left(\frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}\right)^{1/2} dq_1 \ldots dq_n =$$

$$= \int \ldots \int \left(\frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}\right)^{1/2} \frac{\partial(q_1, \ldots, q_n)}{\partial(Q_1, \ldots, Q_n)} dQ_1 \ldots dQ_n =$$

$$= \int \ldots \int \left(\frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial(P_1, \ldots, P_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)}\right)^{1/2} dQ_1 \ldots dQ_n =$$

$$= \int \ldots \int \left(\frac{\partial(P_1, \ldots, P_n)}{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)}\right)^{1/2} dQ_1 \ldots dQ_n$$

и

$$\int \ldots \int \left(\frac{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)}{\partial(P_1, \ldots, P_n)}\right)^{1/2} dP_1 \ldots dP_n =$$

$$= \int \ldots \int \left(\frac{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)}{\partial(P_1, \ldots, P_n)}\right)^{1/2} \frac{\partial(P_1, \ldots, P_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)} dp_1 \ldots dp_n =$$

$$= \int \ldots \int \left(\frac{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)}{\partial(P_1, \ldots, P_n)}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial(P_1, \ldots, P_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}{\partial(\dot{Q}_1, \ldots, \dot{Q}_n)}\right)^{1/2} dp_1 \ldots dp_n =$$

$$= \int \ldots \int \left(\frac{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)}\right)^{1/2} dp_1 \ldots dp_n.$$

Кратный интеграл

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n, \tag{151}$$

который также можно записать в виде

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}} d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n dq_1 \ldots dq_n \tag{152}$$

и который, будучи взят в любых заданных фазовых пределах, не зависит от системы координат, был назван нами *фазовым объемом* [22]. Аналогично этому можно сказать, что кратный интеграл (148) выражает *конфигурационный объем*, а кратные интегралы (149) и (150) — *скоростной объем*. Произведение

$$dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{153}$$

или равную ему величину

$$\Delta_{\dot{q}} d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n dq_1 \ldots dq_n \tag{154}$$

---

[21] См. уравнение (29).

[22] См. гл. I, с. 358.

мы назвали элементом фазового объема. Величину

$$\Delta_q^{1/2} dq_1 \ldots dq_n \tag{155}$$

можно назвать элементом конфигурационного объема, а величину

$$\Delta_p^{1/2} dp_1 \ldots dp_n \tag{156}$$

или равную ей величину

$$\Delta_{\dot q}^{1/2} d\dot q_1 \ldots d\dot q_n \tag{157}$$

можно назвать элементом скоростного объема.

Фазовый объем всегда можно рассматривать как интеграл по элементарным конфигурационным объемам, каждый из которых умножается на скоростной объем. Это с очевидностью следует из формул (151) и (152), выражающих фазовый объем, если представить себе, что сначала выполняются интегрирования по скоростям.

Очевидно, что произведение двух выражений (156) и (157) для элемента объема в пространстве скоростей имеет ту же размерность, что и произведение

$$p_1 \ldots p_n \dot q_1 \ldots \dot q_n;$$

иными словами, оно имеет размерность n-й степени энергии, ибо размерностью энергии обладает каждое произведение вида $p_1\dot q_1$. Следовательно, скоростной объем обладает размерностью квадратного корня из n-й степени энергии. Затем из формул (155) и (156) видно, что произведение конфигурационного объема на скоростной объем имеет размерность n-й степени энергии, умноженной на n-ю степень времени. Значит, конфигурационный объем обладает размерностью произведения n-й степени времени на квадратный корень из n-й степени энергии.

С понятием конфигурационного объема тесно связаны и некоторые другие понятия, аналогичные тем, которые относились к понятию фазового объема. *Конфигурационной плотностью* можно назвать частное от деления числа систем любого ансамбля (распределенного каноническим или любым другим образом), содержащихся в данном элементе конфигурационного объема, на численное значение этого элемента объема. Иными словами, если координаты $q_1, \ldots, q_n$ задают некоторую конфигурацию, а число систем, координаты которых лежат между q_1 и $q_1 + dq_1, \ldots, q_n$ и $q_n + dq_n$, равно

$$D_q \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n, \tag{158}$$

то D_q будет конфигурационной плотностью. Если положить

$$e^{\eta_q} = D_q/N, \tag{159}$$

где N, как обычно, обозначает полное число систем ансамбля, то для вероятности того, что конфигурация произвольной системы ансамбля будет заключена в заданных пределах, получим

$$e^{\eta_q} \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n. \tag{160}$$

Величину e^{η_q} можно назвать *плотностью вероятности конфигурации*, а величину η_q — *показателем вероятности конфигурации*.

Относительная доля полного числа систем, конфигурации которых заключены в заданных пределах, будет выражаться кратным интегралом

$$\int \ldots \int e^{\eta_q} \Delta_q^{1/2} \, dq_1 \ldots dq_n. \tag{161}$$

Следовательно, величина этого интеграла (взятого в любых заданных пределах) не зависит от используемой системы координат. Поскольку то же самое было доказано для аналогичного интеграла без множителя e^{η_q}, можно заключить, что значения η_q и D_q для любой заданной конфигурации в данном ансамбле не зависят от используемой системы координат.

Понятие объема в пространстве скоростей относится лишь к системам, которые обладают одинаковыми конфигурациями[23]. Если некоторый ансамбль распределен по конфигурациям и скоростям, то можно рассмотреть те системы, конфигурации которых заключены в некоторых бесконечно близких пределах, а затем сравнить общее число этих систем с числом тех из них, у которых также и скорости лежат в некоторых бесконечно близких пределах. Частное от деления второго из этих чисел на первое будет вероятностью того, что система, о которой известно лишь то, что ее конфигурация заключена в данных бесконечно близких пределах, обладает также и скоростями, значения которых заключены в заданных бесконечно близких пределах. Если предельные значения скоростей задаются условием, что импульсы должны лежать в пределах p_1 и $p_1 + dp_1$, . . ., p_n и $p_n + dp_n$, то объем пространства скоростей, лежащий в этих пределах, будет равен

$$\Delta_p^{1/2} \, dp_1 \ldots dp_n,$$

а рассматриваемую вероятность можно выразить в виде

$$e^{\eta_p} \Delta_p^{1/2} \, dp_1 \ldots dp_n. \tag{162}$$

Это выражение можно рассматривать как определение η_p.

Вероятность того, что система, конфигурация которой заключена в некоторых бесконечно близких пределах, будет также обладать скоростями, лежащими в любых заданных пределах, выражается кратным интегралом

$$\int \ldots \int e^{\eta_p} \Delta_p^{1/2} \, dp_1 \ldots dp_n \tag{163}$$

---

[23] За исключением некоторых простых случаев, таких, как случай системы, состоящей из материальных точек, мы не можем сравнивать скорости, относящиеся к одной конфигурации, со скоростями, относящимися к другой конфигурации; лишь в некотором, весьма условном, смысле можно говорить о том, что они совпадают или отличаются. В самом деле, можно было бы сказать, что скорости, относящиеся к одной конфигурации, совпадают со скоростями в другой конфигурации, если в обоих случаях переменные $\dot{q}_1$, . . ., $\dot{q}_n$ одинаковы. Однако это утверждение будет совершенно бессодержательным до тех пор, пока не указана система координат. Можно было бы определить равенство скоростей в различных конфигурациях по совпадению импульсов p_1, . . ., p_n. Но это утверждение опять-таки было бы бессодержательным, если бы воспринималось безотносительно к используемой системе координат.

или ему эквивалентным

$$\int \ldots \int e^{\eta_p} \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n, \tag{164}$$

взятым в заданных пределах.

Из сказанного следует, что вероятность того, что скорости системы заключены в пределах $\dot{q}_1$ и $\dot{q}_1 + d\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$ и $\dot{q}_n + d\dot{q}_n$, выражается формулой

$$e^{\eta_p} \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n. \tag{165}$$

Величина интегралов (163), (164) не зависит от системы координат и импульсов, используемой при их вычислении. Поскольку то же самое справедливо и для этих интегралов без множителя e^{η_p}, величина η_p не должна зависеть от выбранной системы импульсов и координат. Величину e^{η_p} можно назвать *плотностью вероятности скорости*, а величину η_p — *показателем вероятности скорости*.

Сравнивая формулы (160) и (162) с формулой (40), получаем

$$e^{\eta_q} e^{\eta_p} = P = e^{\eta}, \tag{166}$$

или

$$\eta_q + \eta_p = \eta. \tag{167}$$

Т. е. произведение плотностей вероятностей конфигурации и скорости равно плотности вероятности фазы; сумма показателей вероятностей конфигурации и скорости равна показателю вероятности фазы.

Очевидно, что размерности e^{η_q} и e^{η_p} обратны размерностям соответствующих конфигурационных и скоростных объемов, т. е. они равны $t^{-n}\varepsilon^{-n/2}$ и $\varepsilon^{-n/2}$, где t — время и ε — энергия [17]. Следовательно, если единицы времени умножаются на c_t, а единицы энергии — на c_ε, то ко всякому показателю η_q прибавляется величина

$$n \ln c_t + \frac{1}{2} n \ln c_\varepsilon, \tag{168}$$

а ко всякому показателю η_p — величина

$$\frac{1}{2} n \ln c_\varepsilon\text{[24]}. \tag{169}$$

Следовало бы заметить, что величины, названные нами *конфигурационными* и *скоростными объемами*, не являются чисто геометрическими или кинематическими понятиями, как можно было бы подумать, судя по их названиям. Для более глубокого выражения их сущности следовало бы называть их соответственно *динамической мерой объема конфигурации* и *динамической мерой объема пространства скоростей*. Они зависят от масс, хотя и не зависят от действующих в системе сил. В простом случае материальных точек, когда каждая из них помещена в заданный объем, объем в пространстве конфигураций — это произведение тех объемов, в которых находятся

---

[24] Ср. с формулой (47) гл. I.

отдельные точки (эти объемы могут быть как одинаковы, так и различны), умноженное на корень квадратный из куба произведения масс отдельных точек. Для таких систем объем в пространстве скоростей легче всего определить как такой объем пространства конфигураций, который получится, если системы, первоначально обладавшие одинаковыми координатами, в течение единичного промежутка времени совершают движение с данными скоростями.

В общем же случае понятия объемов в пространствах конфигураций и скоростей можно связать между собой следующим образом.

Если в ансамбле одинаковых систем с n степенями свободы в данный момент времени все системы имеют одинаковые конфигурации, но распределены в некотором конечном объеме пространства скоростей, то через бесконечно малый промежуток времени δt ансамбль будет распределен в таком объеме пространства конфигураций, который равен первоначальному объему пространства скоростей, умноженному на δt^n.

При доказательстве этой теоремы мы обозначим начальные значения координат через $q_1', \ldots, q_n'$. Очевидно, что конечные значения координат будут связаны с начальными посредством уравнений

$$q_1 - q_1' = \dot{q}_1 \delta t, \quad \ldots, \quad q_n - q_n' = \dot{q}_n \delta t. \tag{170}$$

По определению исходный объем в пространстве скоростей выражается интегралом

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n, \tag{171}$$

в котором пределы интегрирования можно задать уравнением вида

$$F(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n) = 0. \tag{172}$$

Тот же самый интеграл, умноженный на постоянную δt^n, можно записать в виде

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \, d(\dot{q}\delta t) \ldots d(\dot{q}_n \delta t), \tag{173}$$

а пределы интегрирования — в виде

$$F(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n) = f(\dot{q}_1 \delta t, \ldots, \dot{q}_n \delta t) = 0. \tag{174}$$

(Отметим, что как δt, так и $\Delta_{\dot{q}}$ при интегрировании по скоростям являются постоянными.) Последний интеграл тождественно совпадает с

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \, d(q_1 - q_1') \ldots d(q_n - q_n') \tag{175}$$

или с эквивалентным выражением

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{1/2} \, dq_1 \ldots dq_n, \tag{176}$$

в котором пределы интегрирования определяются уравнением

$$f(q_1 - q_1', \ldots, q_n - q_n') = 0. \tag{177}$$

Но те системы, скорости которых первоначально удовлетворяли уравнению

(172), через промежуток времени δt будут обладать конфигурациями, удовлетворяющими уравнению (177). Следовательно, в объеме (176) пространства конфигураций через промежуток δt окажутся те системы, начальные скорости которых принадлежали объему (171) пространства скоростей.

Поскольку величины, названные нами фазовым объемом и объемами в пространствах конфигураций и скоростей, не зависят от системы координат, используемой для их построения, естественно отыскать для них определения, которые не содержат указаний на какие бы то ни было координаты. Ниже будут даны такие определения, причем мы опустим формальное доказательство их эквивалентности старым определениям; этим можно ограничиться, во-первых, потому, что новые определения менее удобны в употреблении, чем те, которые основаны на использовании координатных систем, и, во-вторых, потому, что фактически мы не будем иметь случая ими воспользоваться.

Начнем с определения объема в пространстве скоростей. Представим себе n независимых скоростей $V_1, \ldots, V_n$, которыми может обладать система некоторой заданной конфигурации. Можно считать, что эта система обладает некоторой скоростью V_0, которая является суммой каких-то частей от скоростей $V_1, \ldots, V_n$. Под частью от скорости V_1 подразумевается любая скорость, направленная по V_1 и принимающая некоторое значение от нуля до V_1. Можно считать, что всевозможные скорости V_0, построенные указанным способом, образуют определенный объем (или лежат в определенном объеме), величину которого и требуется найти. Ситуация чрезвычайно упрощается, если предположить, что между скоростями $V_1, \ldots, V_n$ существуют определенные соотношения, а именно, что кинетическая энергия, связанная с суммой любых двух из этих скоростей, является суммой кинетических энергий, соответствующих этим скоростям по отдельности. В этом случае объем в пространстве скоростей равен квадратному корню из произведения удвоенных кинетических энергий, связанных с n скоростями $V_1, \ldots$ $\ldots, V_n$, взятыми порознь.

Более общий случай можно свести к этому более простому следующим образом. Всегда можно считать, что скорость V_2 является суммой двух скоростей V_2' и V_2'', причем V_2' направлена по V_1 (и может быть больше или меньше V_1 или иметь противоположный знак), а V_2'' удовлетворяет тому условию, что кинетическая энергия, связанная с суммой V_1 и V_2'', является суммой кинетических энергий, соответствующих этим скоростям по отдельности. Аналогично скорость V_3 можно рассматривать как сумму трех скоростей V_3', V_3'', V_3''', причем V_3' направлена по V_1, V_3'' — по V_2'', а V_3''' обладает тем свойством, что кинетическая энергия, связанная с суммой скоростей V_3''' и V_1 (или V_3''' и V_2''), является суммой кинетических энергий, соответствующих этим скоростям по отдельности. После того как будет осуществлено указанное разбиение всех скоростей $V_2, \ldots, V_n$, искомый объем в пространстве скоростей будет равен квадратному корню из произведения удвоенных кинетических энергий, связанных по отдельности со скоростями V_1, V_2'', V_3''', ... [18].

По-видимому, рассмотренный метод нахождения объема в пространстве скоростей является наиболее простым и естественным; тем не менее результат можно выразить в более симметричной форме. Обозначим через ε_{12} разность между кинетической энергией, связанной с суммой скоростей V_1 и V_2, и суммарной кинетической энергией, связанной с теми же скоростями по отдельности. Эту величину можно назвать взаимной энергией, связанной с V_1 и V_2. Пусть таким же образом выписаны взаимные энергии, связанные с любыми парами из набора скоростей $V_1, \ldots, V_n$. Аналогично через ε_{11} обозначим разность между энергией, связанной с удвоенной скоростью V_1, и удвоенной энергией, связанной с V_1; иными словами, ε_{11} — это удвоенная кинетическая энергия, соответствующая V_1 (в данном случае термин «взаимная энергия» вряд ли уместен). Во всяком случае, пусть ε_{11} имеет указанный смысл, и ε_{22} представляет удвоенную энергию, связанную с $V_2, \ldots$ Тогда определенный выше объем в пространстве скоростей, построенный на $V_1, \ldots, V_n$, будет равен квадратному корню из определителя

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \ldots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \ldots & \varepsilon_{2n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} & \ldots & \varepsilon_{nn} \end{vmatrix}.$$

Это утверждение легко доказать, если исходить из первоначального определения элемента объема в пространстве скоростей (см. формулу (157) на с. 395):

$$\Delta_{\dot q}^{1/2}\, d\dot q_1 \ldots d\dot q_n.$$

Поскольку общий элемент определителя $\Delta_{\dot q}$ имеет вид

$$\partial^2\varepsilon/\partial\dot q_i\partial\dot q_j,$$

то квадрат предыдущего выражения является определителем с общим элементом вида

$$\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\dot q_i\partial\dot q_j}\, d\dot q_i\, d\dot q_j.$$

Если теперь рассматривать дифференциалы скоростей $d\dot q_i$, $d\dot q_j$ как бесконечно малые скорости, то последнее выражение будет взаимной энергией, связанной с этими скоростями, а

$$\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial\dot q_i^2}\, d\dot q_i^2$$

— удвоенной энергией, связанной со скоростью $d\dot q_i$.

В случае, рассматриваемом до сих пор, скоростной объем имел простейшую форму. Не все скоростные объемы имеют эту форму, но все их можно считать составленными из элементарных объемов рассмотренной формы точно так же, как всякий обычный объем можно считать составленным из элементарных параллелепипедов.

Отыскав таким образом меру объемов в пространстве скоростей, причем основанную на динамическом понятии о кинетической энергии, которое не содержит явных упоминаний о координатах, мы можем вывести из нее меру объемов в пространстве конфигураций, воспользовавшись принципом (описанным выше в данной главе), связывающим эти величины.

Меру фазового объема можно получить, исходя из выражений для конфигурационных и скоростных объемов. В самом деле, со всякой конфигурацией, принадлежащей некоторому фазовому объему, будет связан определенный объем пространства скоростей. При этом фазовый объем будет равен интегралу (взятому в заданных фазовых пределах) от элементарных объемов пространства конфигураций, умноженных на связанные с ними объемы в пространстве скоростей.

Глава VII
ДАЛЬНЕЙШЕЕ ИЗУЧЕНИЕ СРЕДНИХ В КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ СИСТЕМ

Возвращаясь к случаю канонического распределения и сравнивая между собой формулы (142) и (161) для показателя вероятности конфигураций, находим

$$\eta_q = (\psi_q - \varepsilon_q)/\Theta. \tag{178}$$

Из формулы (142) немедленно следует, что среднее по ансамблю от любой величины u, зависящей только от конфигурации, дается формулой

$$\bar{u} = \underset{\text{конфиг}}{\overset{\text{все}}{\int \dots \int}} u e^{(\psi_q - \varepsilon_q)/\Theta} \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \dots dq_n, \tag{179}$$

где интегрирование производится по всем допустимым конфигурациям. Очевидно, что величина ψ_q определяется уравнением

$$e^{-\psi_q/\Theta} = \underset{\text{конфиг}}{\overset{\text{все}}{\int \dots \int}} e^{-\varepsilon_q/\Theta} \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \dots dq_n. \tag{180}$$

Дифференцируя это уравнение, мы можем получить формулы, аналогичные найденным в главе IV на основе уравнения

$$e^{-\psi/\Theta} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \dots \int}} e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n.$$

Поскольку выкладки в обоих случаях одинаковы, достаточно привести окончательный результат:

$$d\psi_q = \overline{\eta}_q\, d\Theta - \bar{A}_1\, da_1 - \bar{A}_2\, da_2 - \dots \tag{181}$$

Или, поскольку

$$\psi_q = \bar{\varepsilon}_q + \Theta \overline{\eta}_q, \tag{182}$$

то

$$d\psi_q = d\bar{\varepsilon}_q + \overline{\eta}_q\, d\Theta + \Theta\, d\overline{\eta}_q \tag{183}$$

и

$$d\bar{\varepsilon}_q = -\Theta\, d\bar{\eta}_q - \bar{A}_1\, da_1 - \bar{A}_2\, da_2 - \ldots \tag{184}$$

Из этого уравнения следует, что дифференциальные соотношения, существующие в каноническом ансамбле между средней потенциальной энергией, модулем распределения, средним показателем вероятности конфигурации, взятым со знаком минус, и средними силами, действующими на внешние тела, идентичны тем соотношениям, которые были установлены Клаузиусом для потенциальной энергии тела, его температуры, величины, названной им дисгрегацией [19], и силами, действующими на внешние тела [25].

Сравнивая формулы (144) и (163) или (145) и (164), находим, что в случае канонического распределения показатель вероятности в пространстве скоростей имеет вид

$$\eta_p = (\psi_p - \varepsilon_p)/\Theta, \tag{185}$$

что дает

$$\bar{\eta}_p = (\psi_p - \bar{\varepsilon}_p)/\Theta. \tag{186}$$

Кроме того, имеем

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} n\Theta \tag{187}$$

и, привлекая (140),

$$\psi_p = -\frac{1}{2} n\Theta \ln(2\pi\Theta). \tag{188}$$

Дифференцируя эти уравнения, получаем

$$d\psi_p = \bar{\eta}_p\, d\Theta \tag{189}$$

и [20]

$$d\bar{\varepsilon}_p = -\Theta\, d\bar{\eta}_p. \tag{190}$$

Выраженное этим уравнением дифференциальное соотношение между средней кинетической энергией, модулем распределения и взятым с обратным знаком средним показателем вероятности в пространстве скоростей идентично тому, которое было предложено Клаузиусом (Op. cit.) для кинетической энергии тела, его температуры и величины, названной им трансформационным значением кинетической энергии. Соотношения

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_q + \bar{\varepsilon}_p, \quad \bar{\eta} = \bar{\eta}_q + \bar{\eta}_p$$

также идентичны тем, которые были предложены Клаузиусом для соответствующих величин [21].

Из уравнений (112) и (181) вытекает, что если величины ψ и ψ_q известны как функции Θ, a_1, a_2, . . ., то значения $\bar{\varepsilon}$ и $\bar{\varepsilon}_q$, $\bar{A}_1$, $\bar{A}_2$, . . . можно получить в виде функций от тех же переменных путем дифференцирования ψ и ψ_q.

---

[25] Ann. Phys., 1862, **116**, S. 73; 1865, **125**, S. 353. См. также *Boltzmann L.*— Sitzber. Wien. Akad., 1871, **63**, S. 728.

В самом деле,

$$\bar{\varepsilon} = \psi - \Theta\bar{\eta} = \psi - \Theta\frac{\partial\psi}{\partial\Theta}, \tag{191}$$

$$\bar{\varepsilon}_q = \psi_q - \Theta\bar{\eta}_q = \psi_q - \Theta\frac{\partial\psi_q}{\partial\Theta}. \tag{192}$$

Соответствующее уравнение для кинетической энергии, которое можно получить таким же образом, имеет вид

$$\bar{\varepsilon}_p = \psi_p - \Theta\bar{\eta}_p = \psi_p - \Theta\frac{\partial\psi_p}{\partial\Theta}; \tag{193}$$

его нетрудно проверить, используя известные соотношения (186)—(188). Кроме того, имеем

$$\bar{A}_1 = -\frac{\partial\psi}{\partial a_1} = -\frac{\partial\psi_q}{\partial a_1}, \tag{194}$$

$$\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot\quad\cdot$$

так что и средние значения внешних сил можно вычислить, зная ψ или ψ_q.

Путем многократного дифференцирования по Θ величин ψ, ψ_q, ψ_p или $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon}_q$, $\bar{\varepsilon}_p$ легко получить средние значения от квадратов и высших степеней энергий (полной, потенциальной или кинетической). С помощью уравнения (108) получаем

$$\bar{\varepsilon} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \varepsilon e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n \tag{195}$$

и, дифференцируя эту формулу по Θ, находим

$$\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \left(\frac{\varepsilon^2 - \psi\varepsilon}{\Theta^2} + \frac{\varepsilon}{\Theta}\frac{\partial\psi}{\partial\Theta}\right) e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \ldots dp_n, \tag{196}$$

откуда, повторно используя (108),

$$\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} = \frac{\overline{\varepsilon^2} - \psi\bar{\varepsilon}}{\Theta^2} + \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta}\frac{\partial\psi}{\partial\Theta},$$

или

$$\overline{\varepsilon^2} = \Theta^2\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} + \bar{\varepsilon}\left(\psi - \Theta\frac{\partial\psi}{\partial\Theta}\right). \tag{197}$$

Сопоставляя с (191), получаем

$$\overline{\varepsilon^2} = \bar{\varepsilon}^2 + \Theta\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} = \left(\psi - \Theta\frac{\partial\psi}{\partial\Theta}\right)^2 - \Theta^3\frac{\partial^2\psi}{\partial\Theta^2}. \tag{198}$$

Из уравнения

$$\bar{\varepsilon}_q = \underset{\text{конфиг}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \varepsilon_q e^{(\psi_q-\varepsilon_q)/\Theta}\Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n \tag{199}$$

точно таким же образом находим

$$\overline{\varepsilon_q^2} = \bar{\varepsilon}_q^2 + \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \Theta} = \left(\psi_q - \Theta \frac{\partial \psi_q}{\partial \Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{\partial^2 \psi_q}{\partial \Theta^2}. \tag{200}$$

Если ограничиться рассмотрением конкретной конфигурации, то с помощью уравнения

$$\bar{\varepsilon}_p = \underset{\text{скорости}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} \varepsilon_p e^{(\psi_p - \varepsilon_p)/\Theta} \Delta_p^{1/2}\, dp_1 \ldots dp_n \tag{201}$$

совершенно аналогично найдем

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \bar{\varepsilon}_p^2 + \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}_p}{\partial \Theta} = \left(\psi_p - \Theta \frac{\partial \psi_p}{\partial \Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial \Theta^2}, \tag{202}$$

что с использованием (187) сводится к

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \left(\frac{1}{4} n^2 + \frac{1}{2} n\right) \Theta^2. \tag{203}$$

Поскольку эта величина не зависит от рассматриваемой конфигурации, мы видим, что среднее значение квадрата кинетической энергии одинаково для всех конфигураций, и, следовательно, имеет такой же вид и при усреднении по всему ансамблю. Это означает, что $\overline{\varepsilon_p^2}$ можно интерпретировать либо как среднее для любой конкретной конфигурации, либо как среднее по всему ансамблю. Следует отметить, что эта величина полностью определяется модулем распределения и числом степеней свободы рассматриваемой системы, будучи во всех остальных отношениях независимой от природы системы.

Особый интерес представляют флюктуации энергий, или отклонения энергий от их средних значений. Среднее значение этих флюктуаций, разумеется, равно нулю. Естественной мерой подобных флюктуаций является квадратный корень из средних квадратов. Тождественно имеем

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2. \tag{204}$$

В соответствии с этим

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta} = -\Theta^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \Theta^2}. \tag{205}$$

Аналогично

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} = \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \Theta} = -\Theta^3 \frac{\partial^2 \psi_q}{\partial \Theta^2}, \tag{206}$$

$$\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2} = \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}_p}{\partial \Theta} = -\Theta^3 \frac{\partial^2 \psi_p}{\partial \Theta^2} = \frac{1}{2} n \Theta^2. \tag{207}$$

Следовательно,

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} + \overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}. \tag{208}$$

Уравнение (206) показывает, что величина $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\Theta$ никогда не может быть отрицательной и что $\partial^2\psi_q/\partial\Theta^2$ и $\partial\eta_q/\partial\Theta$ никогда не могут быть положительными [26].

Чтобы получить представление о порядках этих величин, сравним их с кинетической энергией, ибо она не зависит от произвольной постоянной, фигурирующей в определении потенциальной энергии. Поскольку

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} n\Theta,$$

то

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n}, \tag{209}$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n}\frac{\partial\bar{\varepsilon}_q}{\partial\bar{\varepsilon}_p}, \tag{210}$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p^2} = \frac{2}{n}\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n} + \frac{2}{n}\frac{\partial\bar{\varepsilon}_q}{\partial\bar{\varepsilon}_p}. \tag{211}$$

Из этих уравнений видно, что если число степеней свободы системы весьма велико, то среднеквадратичные флюктуации энергий (полной, потенциальной и кинетической) весьма малы по сравнению с квадратом средней кинетической энергии, за исключением того случая, когда производная $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$ порядка n. Такие значения $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$ могут встречаться лишь в интервалах $\bar{\varepsilon}_p'' - \bar{\varepsilon}_p'$ порядка n^{-1}, так как иначе мы имели бы случай, когда $\bar{\varepsilon}_q$, вообще говоря, по порядку величины больше, чем $\bar{\varepsilon}_p$. Откладывая на время рассмотрение таких ситуаций, было бы интересно более тщательно исследовать случай, когда производная $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$ принимает большие значения в узких интервалах $\bar{\varepsilon}_p$. Предположим, что в точках $\bar{\varepsilon}_p'$ и $\bar{\varepsilon}_p''$ производная $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$ принимает значения порядка единицы, а в интервале, заключенном между этими точками, ее значения весьма велики. Тогда в ансамбле, имеющем модуль Θ'' и средние энергии $\bar{\varepsilon}_p''$ и $\bar{\varepsilon}_q''$, значения ε_q, существенно превосходящие $\bar{\varepsilon}_q'$, будут столь маловероятными, что ими практически можно пренебречь.

---

[26] В случае, рассмотренном в примечании на с. 390, в котором потенциальная энергия является квадратичной формой координат q, а Δ_q не зависит от q, для потенциальной энергии мы получили бы

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} = \frac{1}{2} n\Theta^2,$$

а для полной энергии

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = n\Theta^2.$$

Помимо этого, в рассматриваемом случае

$$\frac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{(\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a)^2} = \frac{2}{n},$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a)^2} = \frac{1}{n}.$$

Еще менее вероятными они будут в ансамбле с меньшим модулем. Ибо, если продифференцировать по Θ уравнение

$$\eta_q = (\psi - \varepsilon_q)/\Theta,$$

рассматривая ε_q как постоянную, а η_q и ψ_q — как переменные, то получим

$$(\partial\eta_q/\partial\Theta)_{\varepsilon_q} = \frac{1}{\Theta}\,\frac{\partial\psi_q}{\partial\Theta} - \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta^2}, \tag{212}$$

откуда с использованием (192) находим

$$(\partial\eta_q/\partial\Theta)_{\varepsilon_q} = (\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)/\Theta^2. \tag{213}$$

Итак, уменьшение модуля распределения уменьшает вероятность всех конфигураций, в которых потенциальная энергия превосходит ее среднее по ансамблю значение. Далее, в ансамбле с модулем Θ' и средними энергиями $\bar{\varepsilon}'_p$ и $\bar{\varepsilon}'_q$ значения ε_q, существенно меньшие $\bar{\varepsilon}'_q$, будут столь редкими, что ими практически можно пренебречь. Они будут еще более редкими в ансамбле с бо́льшим модулем, так как согласно тому же уравнению увеличение модуля будет уменьшать вероятность тех конфигураций, для которых потенциальная энергия меньше своего среднего по ансамблю значения. Следовательно, для всех значений Θ, заключенных в интервале (Θ', Θ''), и значений $\bar{\varepsilon}_p$, лежащих в интервале $(\bar{\varepsilon}'_p, \bar{\varepsilon}''_p)$, отдельные значения ε_q будут практически сосредоточены в интервале $(\bar{\varepsilon}'_q, \bar{\varepsilon}''_q)$.

Остается рассмотреть случай, когда область, где производная $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$ принимает большие значения, не сводится к узкому интервалу и когда, следовательно, разности средних потенциальных энергий в ансамблях с различными модулями существенно превосходят разности средних кинетических энергий. Однако из уравнения (210) видно, что хотя среднеквадратичные флюктуации потенциальной энергии и не малы по сравнению с квадратом средней кинетической энергии, они все же будут очень малы по сравнению с разностями средних потенциальных энергий в ансамбле с умеренным различием в значениях средних кинетических энергий. Исключения из этого правила имеют тот же характер, что и описанные выше для случая, когда производная $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$, вообще говоря, невелика.

Из сказанного следует, что человеческий опыт и наблюдения, осуществляемые над рассматриваемым ансамблем или над системами, которые можно считать случайно выбранными из такого ансамбля при условии, что число их степеней свободы порядка числа молекул, содержащихся в телах, над которыми ведутся наблюдения и эксперименты, покажут, что значения $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$, $\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p$ и $\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q$, вообще говоря, равны нулю, ибо такие эксперименты не будут достаточно объемлющими, чтобы охватить весьма значительные отклонения от средних значений, а такие наблюдения — достаточно тонкими, чтобы обнаружить обычные отклонения. Иными словами, подобные ансамбли будут представляться человеческому наблюдению как совокупности систем с одной и той же энергией, причем и кинетические, и потенциальные энергии порознь будут иметь во всех системах одинаковые значения [27] (предполагается, что существуют

[27] Подразумевается, что как кинетическая, так и потенциальная энергии отдельных систем имеют значения, практически постоянные во времени.

средства для измерения этих величин по отдельности). Исключения возможны лишь в тех случаях, когда при некоторых значениях модуля производная $\partial\bar{\varepsilon}_q/\partial\bar{\varepsilon}_p$ принимает очень большие значения. В наблюдениях над системой это будет выражаться в том, что при определенных критических значениях Θ и $\bar{\varepsilon}_p$ значения $\bar{\varepsilon}_q$ в ансамбле будут заключены в некоторых пределах, которые соответствуют значениям Θ и $\bar{\varepsilon}_p$, немного бо́льшим и немного меньшим критических. Подобная неопределенность в точности соответствует тому, что мы наблюдаем в опытах с телами, предоставленными нам самой природой [28].

Для того, чтобы вывести общие формулы для средних значений различных степеней энергий, можно поступить следующим образом. Если h — любое положительное целое число, то имеем тождественно

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \varepsilon^h e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \varepsilon^{h-1} e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{214}$$

или, используя (108),

$$\overline{\varepsilon^h} e^{-\psi/\Theta} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} (\overline{\varepsilon^{h-1}} e^{-\psi/\Theta}). \tag{215}$$

Следовательно,

$$\overline{\varepsilon^h} e^{-\psi/\Theta} = \left(\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^h e^{-\psi/\Theta} \tag{216}$$

и

$$\overline{\varepsilon^h} = e^{\psi/\Theta} \left(\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^h e^{-\psi/\Theta}. \tag{217}$$

При $h = 1$ это дает

$$\bar{\varepsilon} = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\left(\frac{\psi}{\Theta}\right), \tag{218}$$

что согласуется с формулой (191). Из (215) получаем также

$$\overline{\varepsilon^h} = \bar{\varepsilon}\overline{\varepsilon^{h-1}} + \Theta^2 \frac{\partial\overline{\varepsilon^{h-1}}}{\partial\Theta} = \left(\bar{\varepsilon} + \Theta \frac{\partial}{\partial\Theta}\right)\overline{\varepsilon^{h-1}}, \tag{219}$$

$$\overline{\varepsilon^h} = \left(\bar{\varepsilon} + \Theta \frac{\partial}{\partial\Theta}\right)^{h-1} \bar{\varepsilon}. \tag{220}$$

Аналогично с помощью тождества

$$\underset{\text{конфиг}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \varepsilon_q^h e^{-\varepsilon_q/\Theta} \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta} \underset{\text{конфиг}}{\overset{\text{все}}{\int\cdots\int}} \varepsilon_q^{h-1} e^{-\varepsilon_q/\Theta} \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n \tag{221}$$

---

[28] В качестве примера можно рассмотреть систему, состоящую из жидкости, помещенной в герметический цилиндр под тяжелый поршень, причем пространство между поршнем и вершиной цилиндра остается свободным. Поршень следует рассматривать как часть системы (это необходимо с формальной точки зрения, чтобы удовлетворить условию неизменности внешних координат). Очевидно, что при некоторой температуре, а именно, когда давление насыщающего пара уравновешивает поршень, в значениях потенциальной и полной энергии всей системы как функций температуры имеется неопределенность.

получаем

$$\overline{\varepsilon_q^h} = e^{\psi_q/\Theta}\left(\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^h e^{-\psi_q/\Theta} \tag{222}$$

и

$$\overline{\varepsilon_q^h} = \left(\bar{\varepsilon}_q + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right)^{h-1} \bar{\varepsilon}_q. \tag{223}$$

По отношению к кинетической энергии аналогичные уравнения будут справедливы как для средних, взятых при любой конкретной конфигурации, так и для средних, вычисленных по всему ансамблю. Но, поскольку

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} n\Theta,$$

уравнение

$$\overline{\varepsilon_p^h} = \left(\bar{\varepsilon}_p + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right) \overline{\varepsilon_p^{h-1}} \tag{224}$$

приводится к виду

$$\overline{\varepsilon_p^h} = \left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right) \overline{\varepsilon_p^{h-1}} = \frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right)^{h-1} \Theta. \tag{225}$$

Следовательно,

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \left(\frac{n}{2} + 1\right)\frac{n}{2}\Theta^2, \tag{226}$$

$$\overline{\varepsilon_p^3} = \left(\frac{n}{2} + 2\right)\left(\frac{n}{2} + 1\right)\frac{n}{2}\Theta^3, \tag{227}$$

$$\overline{\varepsilon_p^h} = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} n + h\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2} n\right)} \Theta^h \text{ [29]}. \tag{228}$$

---

[29] В случае, рассмотренном в примеч. на с. 405, легко получить

$$\overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^h} = \left(\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a + \Theta \frac{\partial}{\partial\Theta}\right) \overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{h-1}},$$

откуда, используя

$$\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a = \frac{n}{2}\Theta,$$

находим

$$\overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^h} = \left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right) \overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{h-1}} = \frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right)^{h-1} \Theta.$$

Следовательно,

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \overline{\varepsilon_p^h}.$$

Аналогично уравнения

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \left(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}\right) \overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^{h-1}},$$

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a = n\Theta$$

По-видимому, средние значения различных степеней флюктуаций энергий проще всего вычисляются следующим образом. Поскольку $\bar{\varepsilon}$ является функцией Θ, а ε — функцией p и q, тождественно имеем

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h e^{-\varepsilon/\Theta} dp_1 \ldots dq_n =$$

$$= \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} \left[\varepsilon (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h - h (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1} \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta} \right] e^{-\varepsilon/\Theta} dp_1 \ldots dq_n. \qquad (229)$$

Привлекая (108), отсюда получаем

$$\Theta^2 \frac{d}{a\Theta} [\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} e^{-\psi/\Theta}] = \left[\overline{\varepsilon (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} - h \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1}} \Theta^2 \frac{\partial \bar{}}{\partial \Theta} \right] e^{-\psi/\Theta}. \qquad (230)$$

Но вследствие (218)

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} e^{-\psi/\Theta} = \bar{\varepsilon} e^{-\psi/\Theta}$$

и

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} + \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} \bar{\varepsilon} = \overline{\varepsilon (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} - \overline{h (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1}} \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta},$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h+1}} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} + \overline{h (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1}} \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta}. \qquad (231)$$

В точности таким же способом для потенциальной энергии получим

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^{h+1}} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^h} + h \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^{h-1}} \Theta^2 \frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \Theta}. \qquad (232)$$

Последовательно применяя формулу (231), находим

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = D\bar{\varepsilon},$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^3} = D^2\bar{\varepsilon},$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^4} = D^3\bar{\varepsilon} + 3 (D\bar{\varepsilon})^2,$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^5} = D^4\bar{\varepsilon} + 10 D\bar{\varepsilon} D^2\bar{\varepsilon},$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^6} = D^5\bar{\varepsilon} + 15 D\bar{\varepsilon} D^3\bar{\varepsilon} + 10 (D^2\bar{\varepsilon})^2 + 15 (D\bar{\varepsilon})^3,$$

. . . . ,

дают

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \left(n\Theta + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta}\right) \overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^{h-1}} = n \left(n\Theta + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta}\right)^{h-1} \Theta;$$

следовательно,

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \frac{\Gamma(n+h)}{\Gamma(n)} \Theta^h.$$

где через D обозначен оператор $\Theta^2\partial/\partial\Theta$. Аналогичные выражения для потенциальной энергии можно вывести из формулы (232).

Выпишем подобные уравнения для кинетической энергии, в которых средние можно понимать как взятые либо для отдельной конфигурации, либо по всему ансамблю. Поскольку

$$\partial\bar{\varepsilon}_p/\partial\Theta = n/2,$$

то общая формула приводится к виду

$$\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^{h+1}} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^h} + \frac{1}{2}nh\Theta^2\,\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^{h-1}} \qquad (233)$$

или

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^{h+1}}}{\bar{\varepsilon}_p^{h+1}} = \frac{2\Theta}{n}\frac{d}{d\Theta}\frac{\overline{(\varepsilon_p - \varepsilon_p)^h}}{\bar{\varepsilon}_p^h} + \frac{2h}{n}\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^h}}{\bar{\varepsilon}_p^h} + \frac{2h}{n}\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^{h-1}}}{\bar{\varepsilon}_p^{h-1}}. \qquad (234)$$

Но, поскольку тождественно

$$\frac{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^0}{\bar{\varepsilon}_p^0} = 1, \qquad \frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^1}}{\bar{\varepsilon}} = 0,$$

значения соответствующих выражений при любом h не зависят от Θ, и формула (234) сводится к

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{h+1}} = \frac{2h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h} + \frac{2h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{h-1}}. \qquad (235)$$

Следовательно,

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^0} = 1, \qquad \overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^3} = \frac{8}{n^2},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^1} = 0, \qquad \overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^4} = \frac{48}{n^3} + \frac{12}{n^2},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^2} = \frac{2}{n} \quad \text{и т. д.}$$ [30]

[30] В случае, рассмотренном в предшествовавших примечаниях, легко получить

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^h} = \overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^h}$$

и

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q}{\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a}\right)^h} = \overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}.$$

Отметим, что если ψ или $\bar{\varepsilon}$ заданы в виде функций от Θ, то тем самым определены все средние вида $\overline{\varepsilon^h}$ или $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h}$. Точно так же, если ψ_q или $\bar{\varepsilon}_q$ заданы как функции Θ, то определены все средние вида $\overline{\varepsilon_q^h}$ или $\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^h}$. Но

$$\bar{\varepsilon}_q = \bar{\varepsilon} - \frac{1}{2} n\Theta.$$

Следовательно, если одна из величин ψ, ψ_q, $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon}_q$ известна как функция Θ и известно также число степеней свободы системы n, то все средние указанных видов определены тем самым как функции от той же переменной. В любом случае все средние вида

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}$$

являются известными функциями n и имеют одно и то же значение вне зависимости от того, вычисляются ли они для некоторой конкретной конфигурации или берутся по всему ансамблю.

Если мы продифференцируем по a_1 уравнение

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \dots \int}} e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n = 1 \tag{236}$$

и умножим результат на Θ, то получим

$$\int \dots \int \left[\frac{\partial \psi}{\partial a_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\right] e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n = 0. \tag{237}$$

Снова дифференцируя по a_1, по a_2 и по Θ, получим

$$\int \dots \int \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial a_1^2} - \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial a_1^2} + \frac{1}{\Theta}\left(\frac{\partial \psi}{\partial a_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\right)^2\right] e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n = 0, \tag{238}$$

$$\int \dots \int \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial a_1 \partial a_2} - \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial a_1 \partial a_2} + \frac{1}{\Theta}\left(\frac{\partial \psi}{\partial a_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\right)\left(\frac{\partial \psi}{\partial a_2} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2}\right)\right] \times$$
$$\times\, e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n = 0, \tag{239}$$

$$\int \dots \int \left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial a_1 \partial \Theta} + \left(\frac{\partial \psi}{\partial a_1} - \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\right)\left(\frac{1}{\Theta}\frac{\partial \psi}{\partial \Theta} - \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta^2}\right)\right] \times$$
$$\times\, e^{(\psi - \varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n = 0. \tag{240}$$

В этом случае для полной энергии имеем

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a}\right)^{h+1}} = \frac{h}{n}\,\overline{\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a}\right)^{h}} + \frac{h}{n}\,\overline{\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a}\right)^{h-1}},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a}\right)^{2}} = \frac{1}{n}, \quad \overline{\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a}\right)^{4}} = \frac{3}{n^2} + \frac{6}{n^3},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a}\right)^{3}} = \frac{2}{n^2} \text{ и т. д.}$$

Кратные интегралы, содержащиеся в последних четырех уравнениях, определяют средние значения выражений, заключенных в квадратные скобки; следовательно, эти средние равны нулю. Первое уравнение дает

$$\frac{\partial\psi}{\partial a_1} = \overline{\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}} = -\bar{A}_1, \tag{241}$$

что уже получалось раньше. Отсюда и из (191) с использованием остальных трех уравнений получаем

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)^2} = \Theta\left(\overline{\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial a_1^2}} - \frac{\partial^2\psi}{\partial a_1^2}\right) = \Theta\left(\frac{\partial \bar{A}_1}{\partial a_1} - \overline{\frac{\partial A_1}{\partial a_1}}\right), \tag{242}$$

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(A_2 - \bar{A}_2)} = \Theta\left(\overline{\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial a_1 \partial a_2}} - \frac{\partial^2\psi}{\partial a_1 \partial a_2}\right) =$$
$$= \Theta\left(\frac{\partial \bar{A}_1}{\partial a_2} - \overline{\frac{\partial A_1}{\partial a_2}}\right) = \Theta\left(\frac{\partial \bar{A}_2}{\partial a_1} - \overline{\frac{\partial A_2}{\partial a_1}}\right), \tag{243}$$

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})} = -\Theta^2\frac{\partial^2\psi}{\partial a_1 \partial\Theta} = \Theta^2\frac{\partial \bar{A}_1}{\partial\Theta} = -\Theta^2\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial a_1}.$$

Добавим для сравнения уравнение (205), которое можно получить, дважды дифференцируя по Θ формулу (236):

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = -\Theta^3\frac{\partial^2\psi}{\partial\Theta^2} = \Theta^2\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta}. \tag{244}$$

Два последних уравнения дают

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})} = \frac{\partial \bar{A}_1}{\partial\bar{\varepsilon}}\,\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}. \tag{245}$$

Если ψ или $\bar{\varepsilon}$ известны как функции Θ, a_1, a_2, ..., то, дифференцируя их как функции этих переменных, можно получить величину $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}$. Если ψ, $\bar{A}_1$ или $\bar{\eta}$ известны как функции от Θ, a_1, a_2, ..., то среднее $\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}$ также можно получить простым дифференцированием. Однако средние

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)^2} \text{ и } \overline{(A_1 - \bar{A}_1) \times (A_2 - \bar{A}_2)}$$

невозможно вычислить аналогичным образом. Мы видели, что в общем случае $\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}$ обращается в нуль для очень больших значений n (можно считать, что n неявно содержится в Θ как делитель). Сказанное справедливо и по отношению к $\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}$. Но отнюдь не очевидно, что то же самое можно утверждать относительно $\overline{(A_1 - \bar{A}_1)^2}$ или $\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(A_2 - \bar{A}_2)}$, так как производная $\partial^2\varepsilon/\partial a_1^2$ может иметь весьма большие значения. Величины $\partial^2\varepsilon/\partial a_1^2$ и $\partial^2\psi/\partial a_1^2$ принадлежат к классу так называемых упругостей. Первая из них представляет упругость, измеренную при условии, что при изменении a_1 все внутренние координаты $q_1, \ldots, q_n$ остаются неизменными. Вторая величина — это упругость, измеренная при условии, что при изменении a_1 ансамбль остается распределенным канонически с неизменным мо-

дулем. Физически она соответствует упругости, измеренной при условии постоянства температуры. Очевидно, что первая упругость больше второй и даже может сколь угодно превосходить ее.

Отклонения силы A_1 от ее среднего значения частично обусловлены различием в энергиях систем ансамбля и частично — различием в значениях сил, действующих в системах с одинаковыми энергиями. Если через $\bar{A}_1|_\varepsilon$ обозначить среднее значение A_1 в ансамбле, все системы которого обладают произвольной, но одинаковой энергией, то это среднее будет равно

$$\bar{A}_1|_\varepsilon = \frac{\int \ldots \int -\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dq_n}{\int \ldots \int e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta} dp_1 \ldots dq_n}, \tag{246}$$

где пределы интегрирования в обоих кратных интегралах соответствуют двум бесконечно близким значениям энергии, скажем ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Поэтому, сокращая в числителе и знаменателе постоянный множитель $(\psi - \varepsilon)/\Theta$, получим

$$\bar{A}_1|_\varepsilon = \frac{\int \ldots \int -\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} dp_1 \ldots dq_n}{\int \ldots \int dp_1 \ldots dq_n}, \tag{247}$$

где интегралы, как и выше, следует брать в пределах ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Поэтому $\bar{A}_1|_\varepsilon$ не зависит от Θ, а является функцией энергии и внешних координат.

Далее, имеем тождество

$$A_1 - \bar{A}_1 = (A_1 - \bar{A}_1|_\varepsilon) + (\bar{A}_1|_\varepsilon - \bar{A}_1),$$

где $A_1 - \bar{A}_1|_\varepsilon$ — избыток силы (стремящейся увеличить a_1), развиваемой произвольной системой, по сравнению со средней величиной этих сил для систем с одинаковой энергией. Соответственно

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)^2} = \overline{(A_1 - \bar{A}_1|_\varepsilon)^2} + \overline{2(A_1 - \bar{A}_1|_\varepsilon)(\bar{A}_1|_\varepsilon - \bar{A}_1)} + \overline{(\bar{A}_1|_\varepsilon - \bar{A}_1)^2}.$$

Однако среднее значение величины $(A_1 - \bar{A}_1|_\varepsilon)(A_1|_\varepsilon - \bar{A}_1)$ по системам ансамбля, имеющим одинаковую энергию, равно нулю, поскольку при усреднении по таким системам второй множитель постоянен. Следовательно, и среднее по всему ансамблю равно нулю, и

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)^2} = \overline{(A_1 - \bar{A}_1|_\varepsilon)^2} + \overline{(A_1|_\varepsilon - \bar{A}_1)^2}. \tag{248}$$

Точно так же можно показать, что

$$\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})} = \overline{(\bar{A}_1|_\varepsilon - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}. \tag{249}$$

Очевидно, что в тех ансамблях, в которых флюктуации энергии $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$ можно считать незначительными, незначительными будут и флюктуации величин $\bar{A}_1|_\varepsilon - A_1$.

Свойства величин вида $\bar{A}_1|_\varepsilon$ будут далее изучаться в главе X, которая посвящена ансамблям систем с постоянной энергией.

Небезынтересно рассмотреть некоторые общие формулы, относящиеся к средним по каноническому ансамблю и охватывающие многие результаты, полученные в настоящей главе.

Пусть u — произвольная функция внутренних и внешних координат, импульсов и модуля распределения. По определению

$$\bar{u} = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int u e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n. \tag{250}$$

Если продифференцировать это равенство по Θ, то получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \Theta} = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left(\frac{\partial u}{\partial \Theta} - \frac{u}{\Theta^2}(\psi - \varepsilon) + \frac{u}{\Theta}\frac{\partial \psi}{\partial \Theta} \right) e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n,$$

или

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \Theta} = \overline{\frac{\partial u}{\partial \Theta}} - \frac{\overline{u(\psi - \varepsilon)}}{\Theta^2} + \frac{\bar{u}}{\Theta}\frac{\partial \psi}{\partial \Theta}. \tag{251}$$

Полагая здесь $u = 1$, находим

$$\partial\psi/\partial\Theta = (\psi - \bar{\varepsilon})/\Theta$$

и, подставляя это в (251), получаем

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \Theta} = \overline{\frac{\partial u}{\partial \Theta}} + \frac{\overline{u\varepsilon}}{\Theta^2} - \frac{\bar{u}\bar{\varepsilon}}{\Theta^2}$$

или

$$\Theta^2 \frac{\partial \bar{u}}{\partial \Theta} - \Theta^2 \overline{\frac{\partial u}{\partial \Theta}} = \overline{u\varepsilon} - \bar{u}\bar{\varepsilon} = \overline{(u - \bar{u})(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}. \tag{252}$$

Если продифференцировать уравнение (250) по a (т. е. по любой из внешних координат) и вместо $-\partial\varepsilon/\partial a$ подставить силу A, то получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial a} = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left(\frac{\partial u}{\partial a} + \frac{u}{\Theta}\frac{\partial \psi}{\partial a} + \frac{u}{\Theta} A \right) e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta}\, dp_1 \dots dq_n$$

или

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial a} = \overline{\frac{\partial u}{\partial a}} + \frac{\bar{u}}{\Theta}\frac{\partial \psi}{\partial a} + \frac{\overline{uA}}{\Theta}. \tag{253}$$

Полагая здесь $u = 1$, получаем

$$\frac{\partial \psi}{\partial a} = -\bar{A}.$$

Подставляя это в (253), находим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial a} = \overline{\frac{\partial u}{\partial a}} + \frac{\overline{uA}}{\Theta} - \frac{\bar{u}\bar{A}}{\Theta} \tag{254}$$

или

$$\Theta \frac{\partial \bar{u}}{\partial a} - \Theta \overline{\frac{\partial u}{\partial a}} = \overline{uA} - \bar{u}\bar{A} = \overline{(u - \bar{u})(A - \bar{A})}. \tag{255}$$

Повторные применения правил, выраженных уравнениями (252) и (255), вероятно, лучше всего осуществлять при рассмотрении конкретных задач. Запишем все же уравнение (252) в такой форме

$$\overline{(\varepsilon + D)(u - \bar{u})} = 0; \tag{256}$$

здесь через D обозначен оператор $\Theta^2\partial/\partial\Theta$. Следовательно,

$$\overline{(\varepsilon + D)^h (u - \bar{u})} = 0, \tag{257}$$

где h — произвольное положительное целое число. Заметим, что так как ε не зависит от Θ, $(\varepsilon + D)^h$ можно разложить как обычный бином. С другой стороны, можно написать [22]

$$\overline{(\varepsilon + D)\, u} = (\bar{\varepsilon} + D)\,\bar{u}, \tag{258}$$

откуда

$$\overline{(\varepsilon + D)^h u} = (\bar{\varepsilon} + D)^h \bar{u}. \tag{259}$$

Хотя оператор $(\bar{\varepsilon} + D)^h$ в некоторых отношениях существенно проще оператора, содержащего ε без знака усреднения, его тем не менее нельзя разлагать как обычный бином, так как ε зависит от Θ и внешних координат.

Аналогично из уравнения (254) получаем

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\partial}{\partial a}\right)(u - \bar{u})} = 0, \tag{260}$$

откуда

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\partial}{\partial a}\right)^h (u - \bar{u})} = 0, \tag{261}$$

или

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\partial}{\partial a}\right) u} = \left(\frac{\bar{A}}{\Theta} + \frac{\partial}{\partial a}\right)\bar{u}, \tag{262}$$

откуда

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta} + \frac{\partial}{\partial a}\right)^h u} = \left(\frac{\bar{A}}{\Theta} + \frac{\partial}{\partial a}\right)^h \bar{u}. \tag{263}$$

Формула бинома к этим операторам неприменима.

Если теперь мы, как обычно, введем индексы для обозначения различных внешних координат, то, последовательно подействовав одним или всеми операторами (в произвольном порядке и произвольное число раз)

$$\varepsilon + \Theta^2 \frac{\partial}{\partial\Theta}, \qquad A_1 + \Theta\frac{\partial}{\partial a_1}, \qquad A_2 + \Theta\frac{\partial}{\partial a_2}, \ldots \tag{264}$$

на выражение $u - \bar{u}$ и усреднив результат, мы получим нуль. Или, если подействовать теми же операторами на u и затем усреднить результат, то получится то же самое, что получилось бы, если бы мы поставили знак среднего отдельно над u и над всеми величинами ε, A_1, A_2, . . ., содержащимися в указанных операторах.

Если u не зависит от импульсов, то формулы, аналогичные предыдущим, в которые вместо ε будет входить ε_q, можно вывести из уравнения (179).

Глава VIII
О НЕКОТОРЫХ ВАЖНЫХ ФУНКЦИЯХ, ЗАВИСЯЩИХ ОТ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ

Для более детального изучения распределения по энергиям в каноническом ансамбле, а также для других целей удобно воспользоваться вводимыми ниже определениями и понятиями.

Обозначим через V фазовый объем, образованный теми состояниями, энергия которых лежит ниже некоторого предельного значения ε. Т. е. пусть

$$V = \int \ldots \int dp_1 \ldots dq_n, \tag{265}$$

где интегрирование распространено на те значения фаз, для которых энергия меньше ε (значения внешних координат фиксированы). Будем предполагать, что, за исключением того случая, когда предельная энергия бесконечна, значение этого интеграла является конечным. Это предположение не исключает из рассмотрения ни один тип систем, к которым применимо каноническое распределение. В самом деле, если интеграл

$$\int \ldots \int e^{-\varepsilon/\Theta}\, dp_1 \ldots dq_n,$$

взятый в бесконечных пределах, конечен [31], то будет конечной и меньшая величина

$$e^{-\varepsilon/\Theta} \int \ldots \int dp_1 \ldots dq_n,$$

где интеграл берется в пределах, соответствующих энергиям, меньшим ε, причем это же предельное значение ε входит и в показатель экспоненты перед интегралом. Следовательно, объем V, отличающийся лишь постоянным множителем, также будет конечным при конечных значениях ε. Он зависит от ε и внешних координат, являясь монотонно возрастающей функцией ε, принимающей бесконечное значение при бесконечно больших ε и стремящейся к нулю при наименьшем из возможных значений ε (которое может быть равно $-\infty$, если энергия способна уменьшаться неограниченно).

Положим далее

$$\varphi = \ln \frac{dV}{d\varepsilon}. \tag{266}$$

Тогда фазовый объем, заключенный между двумя значениями энергии ε' и ε'', будет выражаться интегралом

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\varphi}\, d\varepsilon. \tag{267}$$

И вообще, можно упростить любой $2n$-кратный интеграл, заменив в нем $dp_1 \ldots$ $\ldots, dq_n$ на $e^{\varphi} d\varepsilon$ при условии, что пределы интегрирования зависят только от

---

[31] Это условие необходимо для существования канонического распределения. См. гл. IV, с. 375—377.

энергии, а подынтегральная функция — от энергии и, возможно, от величин, остающихся постоянными при интегрировании.

Заметим, в частности, что вероятность того, что энергия произвольной системы канонического ансамбля заключена в интервале между ε' и ε'', выражается интегралом [32]

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\, d\varepsilon. \tag{268}$$

Среднее по ансамблю значение любой величины, зависящей только от энергии, равно [33]

$$\bar{u} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} u e^{(\psi+\varepsilon)/\Theta+\varphi}\, d\varepsilon, \tag{269}$$

где постоянная ψ определяется уравнением [34]

$$e^{-\psi/\Theta} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\varepsilon/\Theta+\varphi}\, d\varepsilon. \tag{270}$$

Относительно выбора нижнего интегрирования в этих интегралах можно заметить, что условие $V = 0$ эквивалентно тому, что энергия принимает наименьшее из допустимых значений.

По аналогии обозначим через V_q конфигурационный объем состояний с потенциальными энергиями ниже определенного предельного значения ε_q. Т. е. пусть

$$V_q = \int \ldots \int \Delta_q^{1/2}\, dq_1 \ldots dq_n, \tag{271}$$

где интегрирование производится по всем конфигурациям, потенциальная энергия которых меньше ε_q (при фиксированных значениях внешних координат). V_q зависит от ε_q и внешних координат, являясь возрастающей функцией ε_q, не принимающей (в тех случаях, которые будут рассматриваться) бесконечных значений при конечных ε_q [35]. При наименьшем из допустимых значений ε_q или если энергия способна неограниченно уменьшаться, то при $\varepsilon_q = -\infty$ V_q обращается в нуль. V_q не обязательно является непрерывной функцией ε_q. В самом деле, если существует некоторый конечный конфигурационный объем, отвечающий постоянной потенциальной энергии, то он не будет давать вклада в соответствующее значение V_q; однако если ε_q увеличится на бесконечно малую величину, то значение V_q возрастет на конечную величину, равную этому объему.

Введем также функцию

$$\varphi_q = \ln \frac{dV_q}{d\varepsilon_q}. \tag{272}$$

---

[32] Ср. с формулой (93).
[33] Ср. с формулой (108).
[34] Ср. с уравнением (92).
[35] Если бы V_q было бесконечным при конечных ε_q, то, очевидно, и V было бы бесконечным при конечных ε.

Конфигурационный объем, заключенный между любыми двумя значениями потенциальной энергии ε_q' и ε_q'', выражается интегралом

$$\int\limits_{\varepsilon_q'}^{\varepsilon_q''} e^{\varphi_q}\, d\varepsilon_q. \tag{273}$$

Эта формула будет справедлива, если в указанных пределах (и при самих предельных значениях ε_q) функция V_q не имеет разрывов, т. е. если в данной области не существует конечных конфигурационных объемов при фиксированном значении потенциальной энергии. И вообще, при упомянутом ограничении можно упростить любой n-кратный интеграл, заменив в нем $\Delta_q^{1/2} dq_1 \ldots dq_n$ на $e^{\varphi_q} d\varepsilon_q$, при условии, что пределы интегрирования зависят только от потенциальной энергии, а подынтегральная функция — от потенциальной энергии и, возможно, от величин, остающихся постоянными при интегрировании.

При наличии разрывов у функции V_q полученные формулы становятся бессмысленными, что приводит к определенным осложнениям. Часто их можно избежать, заменив заданную разрывную функцию на некоторую непрерывную, которая практически эквивалентна исходной с точки зрения производимых вычислений. Необходимо лишь ввести бесконечно малые изменения потенциальной энергии, чтобы устранить конечные конфигурационные объемы, отвечающие фиксированной потенциальной энергии, которые и являются причиной трудностей.

Если ансамбль систем распределен по конфигурациям канонически и если V_q является (или может считаться) непрерывной функцией ε_q в рассматриваемых пределах, то вероятность того, что потенциальная энергия произвольной системы заключена между ε_q' и ε_q'', выражается интегралом

$$\int\limits_{\varepsilon_q'}^{\varepsilon_q''} e^{\frac{\psi_q-\varepsilon_q}{\Theta}+\varphi_q}\, d\varepsilon_q, \tag{274}$$

где постоянная ψ_q определена из условия, что интеграл по всем допустимым значениям ε_q равен единице. В рассматриваемом случае среднее по ансамблю значение любой функции от потенциальной энергии определяется формулой

$$\bar{u} = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\infty} u e^{\frac{\psi_q-\varepsilon_q}{\Theta}+\varphi_q}\, d\varepsilon_q. \tag{275}$$

Если V_q не является непрерывной функцией ε_q, то в этих формулах вместо $e^{\varphi_q} d\varepsilon_q$ можно написать dV_q.

В полной аналогии с изложенным выше для любой заданной конфигурации обозначим через V_p объем скоростного пространства, соответствующий ки-

нетическим энергиям, лежащим ниже некоторого значения ε_p. Т. е. пусть

$$V_p = \int \ldots \int \Delta_p^{1/2}\, dp_1 \ldots, dp_n, \tag{276}$$

где интегрирование производится (при постоянных значениях внутренних и внешних координат) по всем тем значениям импульсов, для которых кинетическая энергия меньше ε_p. Очевидно, V_p будет непрерывной и монотонно возрастающей функцией ε_p, обращающейся в нуль при $\varepsilon_p = 0$ и принимающей бесконечные значения при $\varepsilon_p = \infty$. Положим также

$$\varphi_p = \ln \frac{dV_p}{d\varepsilon_p}. \tag{277}$$

Объем пространства скоростей, заключенный между любыми двумя значениями кинетической энергии ε_p' и ε_p'', можно выразить интегралом

$$\int\limits_{\varepsilon_p'}^{\varepsilon_p''} e^{\varphi_p}\, d\varepsilon_p. \tag{278}$$

И вообще, можно упростить любой n-кратный интеграл, в котором координаты фиксированы, заменив в нем $\Delta_p^{1/2} dp_1 \ldots dp_n$ (или $\Delta_{\dot q}^{1/2} d\dot q_1 \ldots d\dot q_n$) на $e^{\varphi_p} d\varepsilon_p$, при условии, что пределы интегрирования зависят только от кинетической энергии, а подынтегральная функция — от кинетической энергии и, возможно, от величин, остающихся постоянными при интегрировании.

Легко выразить V_p и φ_p через ε_p. Так как Δ_p зависит только от координат, по определению имеем

$$V_p = \Delta_p^{1/2} \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n, \tag{279}$$

где пределы интегрирования заданы значением ε_p. Т. е., если

$$\varepsilon_p = F(p_1, \ldots, p_n), \tag{280}$$

то пределы интегрирования при $\varepsilon_p = 1$ задаются уравнением

$$F(p_1, \ldots, p_n) = 1, \tag{281}$$

а при $\varepsilon_p = a^2$ — уравнением

$$F(p_1, \ldots, p_n) = a^2. \tag{282}$$

Но, поскольку F — квадратичная форма, последнее уравнение можно записать в виде

$$F\left(\frac{p_1}{a}, \ldots, \frac{p_n}{a}\right) = 1. \tag{283}$$

Кроме того, V_p можно записать в виде

$$V_p = a^n \Delta_p^{1/2} \int \ldots \int d(p_1/a) \ldots d(p_n/a). \tag{284}$$

Теперь на основе (279) можно вычислить V_p при $\varepsilon_p = 1$ (при этом пределы интегрирования определяются формулой (281)), а на основе (284) можно вычислить V_p при $\varepsilon_p = a^2$, задав пределы интегрирования формулой (283). Оба интеграла, определенные таким образом, будут, очевидно, совпадать, и мы получим

$$(V_p)_{\varepsilon_p=a^2} = a^n (V_p)_{\varepsilon_p=1}, \tag{285}$$

т. е. V_p пропорционально $\varepsilon_p^{n/2}$. Следовательно, можно положить

$$V_p = C\varepsilon_p^{n/2}, \qquad e^{\varphi_p} = \frac{n}{2} C\varepsilon_p^{n/2-1}, \tag{286}$$

где C — некоторая величина, постоянная при фиксированных значениях внутренних координат.

Чтобы найти эту постоянную, рассмотрим случай канонического распределения, когда

$$\int_0^\infty \exp\left(\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta} + \varphi_p\right) d\varepsilon_p = 1,$$

где

$$e^{\psi_p/\Theta} = (2\pi\Theta)^{-n/2}.$$

Подставляя в предпоследнюю формулу эту величину, а также e^{φ_p} из (286), получаем

$$\frac{n}{2} C \int_0^\infty e^{-\varepsilon_p/\Theta} \varepsilon_p^{n/2-1}\, d\varepsilon_p = (2\pi\Theta)^{n/2},$$

$$\frac{n}{2} C \int_0^\infty e^{-\varepsilon_p/\Theta} (\varepsilon_p/\Theta)^{n/2-1}\, d(\varepsilon_p/\Theta) = (2\pi)^{n/2},$$

$$\frac{n}{2} C\Gamma(n/2) = (2\pi)^{n/2},$$

$$C = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} n + 1\right)}. \tag{287}$$

Определив таким образом значение постоянной C, можно подставить его в формулы (286) и получить следующие, совершенно общие выражения:

$$V_p = \frac{(2\pi\varepsilon_p)^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2} n + 1\right)}, \tag{288}$$

$$e^{\varphi_p} = \frac{(2\pi)^{n/2}\,\varepsilon_p^{n/2-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\,[36]. \tag{289}$$

Следует заметить, что при любом заданном ε_p значения V_p и φ_p полностью определяются числом степеней свободы n и не зависят не только от конфигурации рассматриваемой системы, но даже от ее природы.

Возвращаясь к каноническому ансамблю, заметим, что вероятность того, что кинетическая энергия произвольной системы заданной конфигурации будет заключена в любых фиксированных пределах, можно выразить как левой, так и правой частью равенства

$$\int e^{(\psi_p-\varepsilon_p)/\Theta+\varphi_p}\,d\varepsilon_p = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int e^{-\varepsilon_p/\Theta}\,(\varepsilon_p/\Theta)^{n/2-1}\,d\,(\varepsilon_p/\Theta). \tag{290}$$

Поскольку эта величина не зависит от координат, она равна также вероятности того, что кинетическая энергия произвольной системы канонического ансамбля лежит в тех же пределах. Вид последнего интеграла свидетельствует также, что вероятность того, что отношение кинетической энергии к модулю заключено в заданных пределах, не зависит от модуля, а полностью определяется числом степеней свободы системы и предельными значениями этого отношения.

Среднее значение любой функции кинетической энергии (как по всему ансамблю, так и для некоторой частной конфигурации) определяется формулой

$$\bar{u} = \frac{1}{\Theta^{n/2}\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\int\limits_0^\infty u e^{-\varepsilon_p/\Theta}\varepsilon_p^{n/2-1}\,d\varepsilon_p\,[37]. \tag{291}$$

---

[36] Вполне аналогичные формулы для V_q, e^{φ_q}, V и e^{φ} можно получить в случае, рассмотренном в предыдущих примечаниях (см. с. 390, 391, 405, 408), когда ε_q является квадратичной формой от q, а $\Delta_{\dot q}$ не зависит от q. В этом случае имеем

$$V_q = (\Delta_{\dot q}/\Delta_q)^{1/2}\,\frac{(2\pi)^{n/2}\,(\varepsilon_q-\varepsilon_a)^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)},$$

$$e^{\varphi_q} = (\Delta_{\dot q}/\Delta_q)^{1/2}\,\frac{(2\pi)^{n/2}\,(\varepsilon_q-\varepsilon_a)^{n/2-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)},$$

$$V = (\Delta_{\dot q}/\Delta_q)^{1/2}\,\frac{(2\pi)^{n}\,(\varepsilon-\varepsilon_a)^{n}}{\Gamma(n+1)},$$

$$e^{\varphi} = (\Delta_{\dot q}/\Delta_q)^{1/2}\,\frac{(2\pi)^{n}\,(\varepsilon-\varepsilon_a)^{n-1}}{\Gamma(n)}.$$

[37] Соответствующее уравнение для среднего значения произвольной функции, зависящей от потенциальной энергии, если она квадратична по q, а $\Delta_{\dot q}$ не зависит от q, имеет вид

Таким образом,

$$\overline{\varepsilon_p^m} = \frac{\Gamma\left(m + \frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \Theta^m, \quad \text{если} \quad m + \frac{1}{2}n > 0\,^{38}; \tag{292}$$

$$\overline{V_p} = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} (2\pi\Theta)^{n/2}; \tag{293}$$

$$\overline{e^{\varphi_p}} = \frac{\Gamma(n-1)}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)\right]^2} (2\pi)^{n/2}\,\Theta^{n/2-1}, \quad \text{если} \quad n > 1; \tag{294}$$

$$\overline{d\varphi_p/d\varepsilon_p} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{если} \quad n > 2; \tag{295}$$

$$\overline{e^{-\varphi_p} V_p} = \Theta. \tag{296}$$

Если $n = 2$, то $\varepsilon_p e^{\varphi_p} = 2\pi$ и $d\varphi_p/d\varepsilon_p = 0$ при любом ε_p.

$$\bar{u} = \frac{1}{\Theta^{n/2}\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \int_{\varepsilon_a}^{\infty} u e^{(-\varepsilon_q - \varepsilon_a)/\Theta} (\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{n/2-1}\, d\varepsilon_q.$$

В этом случае среднее значение любой функции от полной энергии задается уравнением

$$\bar{u} = \frac{1}{\Theta^n \Gamma(n)} \int_{\varepsilon_a}^{\infty} u e^{(-\varepsilon - \varepsilon_a)/\Theta} (\varepsilon - \varepsilon_a)^{n-1}\, d\varepsilon.$$

Следовательно, в этом случае

$$\overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^m} = \frac{\Gamma\left(m + \frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \Theta^m, \text{ если } m + \frac{1}{2}n > 0;$$

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^m} = \frac{\Gamma(m+n)}{\Gamma(n)} \Theta^m, \text{ если } m + n > 0;$$

$$\overline{e^{-\varphi_q} V_q} = \overline{e^{-\varphi} V} = \Theta;$$

$$\overline{\frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_q}} = \frac{1}{\Theta}, \text{ если } n > 2$$

и

$$\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \frac{1}{\Theta}, \text{ если } n > 1.$$

Если $n = 1$, то $\varepsilon^{\varphi} = 2\pi$ и $d\varphi/d\varepsilon = 0$ при любом ε. Если $n = 2$, го же самое имеет место для φ_q.

[38] Эта формула была доказана ранее для случая целых положительных степеней кинетической энергии. См. с. 408.

Исходя из определений V, V_q и V_p, получаем

$$V = \iint dV_p\, dV_q, \tag{297}$$

где интегрирование производится по всем фазам, для которых энергия меньше того значения ε, для которого ищется V. Эта формула дает

$$V = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p\, dV_q \tag{298}$$

и

$$e^{\varphi} = \frac{dV}{d\varepsilon} = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p}\, dV_q, \tag{299}$$

где аргументы V_p и e^{φ_p} связаны с аргументом V_q уравнением

$$\varepsilon_p + \varepsilon_q = \text{const} = \varepsilon. \tag{300}$$

Если $n > 2$, то на верхнем пределе интегрирования, т. е. при $\varepsilon_p = 0$, e^{φ_p} обращается в нуль, и повторным дифференцированием получаем

$$e^{\varphi}\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p}\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}\, dV_q. \tag{301}$$

Кроме того, если V_q начиная со значения $V_q = 0$ является непрерывной функцией ε_q, то можно написать

$$V = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p e^{\varphi_q}\, d\varepsilon_q, \tag{302}$$

$$e^{\varphi} = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p+\varphi_q}\, d\varepsilon_q. \tag{303}$$

Эти формулы останутся справедливыми и в случае разрывной функции V_q, если только выбрать для нее непрерывную аппроксимацию, как это было описано на с. 418.

Если подставить в эти уравнения найденные значения V_p и e^{φ_p}, то получим

$$V = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q)^{n/2}\, dV_q, \tag{304}$$

$$e^{\varphi} = \frac{(2\pi)^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q)^{n/2-1}\, dV_q, \tag{305}$$

причем в случаях, описанных выше, в эти формулы вместо dV_q можно подставить $\varepsilon^{\varphi_q} d\varepsilon_q$. Следовательно, если n задано, а V_q известна как функция от ε_q, то V и e^{φ} можно найти вычислением интегралов.

Из этих формул видно, что V всегда является непрерывной и возрастающей функцией ε начиная со значения $V=0$, даже если этого нельзя сказать о V_q как функции ε_q. То же самое справедливо для e^{φ} при $n>2$ и даже при $n=2$, если только V_q монотонно возрастает с ростом ε_q начиная со значения $V_q=0$ [23].

Последнее уравнение можно вывести из предыдущего, дифференцируя его по ε. Если $h<\frac{1}{2}n+1$, то последовательные дифференцирования дают

$$\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}=\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}dV_q=\frac{(2\pi)^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1-h\right)}\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}(\varepsilon-\varepsilon_q)^{n/2-h}dV_q. \tag{306}$$

Следовательно, если $h<\frac{1}{2}n+1$, то производная $d^hV/d\varepsilon^h$ положительна. При $h<\frac{1}{2}n$ она является возрастающей функцией ε. Если ε не может уменьшаться неограниченно, то при наименьшем возможном значении ε производная $d^hV/d\varepsilon^h$ обращается в нуль (если только $h<\frac{1}{2}n$). Если n четно, то

$$\frac{d^{n/2}V}{d\varepsilon^{n/2}}=(2n)^{n/2}(V_q)_{\varepsilon_q=\varepsilon}. \tag{307}$$

Иными словами, V_q точно так же зависит от ε_q, как $(2\pi)^{-n/2}d^{n/2}V/d\varepsilon^{n/2}$ от ε.

Если n велико, то более удобны приближенные формулы. При этом достаточно ограничиться указанием самой методики, не исследуя детально пределы ее применимости и достигаемую точность аппроксимации. Значение функции e^{φ}, соответствующее некоторому заданному ε, определяется формулой

$$e^{\varphi}=\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}e^{\varphi_p+\varphi_q}d\varepsilon_q=\int\limits_{0}^{\varepsilon}e^{\varphi_p+\varphi_q}d\varepsilon_p, \tag{308}$$

в которой переменные связаны уравнением (300). Следовательно, максимальное значение $\varphi_p+\varphi_q$ должно быть найдено из уравнения

$$\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}=\frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_q}. \tag{309}$$

Будем отмечать штрихами значения ε_p и ε_q, соответствующие этому максимальному значению, и тем же знаком будем отмечать любые функции от этих значений ε_p и ε_q. С помощью теоремы Тейлора находим

$$\varphi_p=\varphi_p'+\left(\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}\right)'(\varepsilon_p-\varepsilon_p')+\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'\frac{(\varepsilon_p-\varepsilon_p')^2}{2}+\ldots, \tag{310}$$

$$\varphi_q=\varphi_q'+\left(\frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_q}\right)'(\varepsilon_q-\varepsilon_q')+\left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\frac{(\varepsilon_q-\varepsilon_q')^2}{2}+\ldots \tag{311}$$

Если с достаточной точностью можно ограничиться квадратичными членами, то

$$e^{\varphi} = e^{\varphi_p' + \varphi_q'} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{\left[\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)' + \left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\right] \frac{(\varepsilon_q - \varepsilon_q')^2}{2}\right\} d\varepsilon_q, \tag{312}$$

где была учтена вытекающая из (300) формула

$$\varepsilon_p - \varepsilon_p' = -(\varepsilon_q - \varepsilon_q'),$$

а в качестве пределов интегрирования для простоты были взяты $\pm\infty$. Последнее допустимо, когда величина, заключенная в квадратные скобки, имеет очень большое отрицательное значение, так как при этом ту часть интеграла, для которой разность $\varepsilon_q - \varepsilon_q'$ заметно отличается от нуля, можно считать исчезающе малой.

Формула (312) дает

$$e^{\varphi} = e^{\varphi_p' + \varphi_q'} \left[\frac{-2\pi}{\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)' + \left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'}\right]^{1/2}, \tag{313}$$

или

$$\varphi = \varphi_p' + \varphi_q' + \frac{1}{2}\ln 2\pi - \frac{1}{2}\ln\left[-\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)' - \left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\right]. \tag{314}$$

Из этого уравнения, привлекая (289), (300) и (309), можно найти значение φ, соответствующее любому заданному ε, если φ_q известна как функция от ε_q.

Можно считать, что любые две системы, рассматриваемые в совокупности, образуют некоторую третью систему. Если в исходных системах V или φ заданы как функции ε, то V и φ для составной системы можно выразить в квадратурах. Пусть индексами $(\ )_1$, $(\ )_2$, $(\ )_{12}$ обозначены величины, относящиеся к указанным трем системам. Тогда из определений этих величин легко получаем

$$V_{12} = \iint dV_1\, dV_2 = \int V_2\, dV_1 = \int V_1\, dV_2 = \int V_1 e^{\varphi_2}\, d\varepsilon_2, \tag{315}$$

$$e^{\varphi_{12}} = \int e^{\varphi_2}\, dV_1 = \int e^{\varphi_1}\, dV_2 = \int e^{\varphi_1 + \varphi_2}\, d\varepsilon_2, \tag{316}$$

где двойной интеграл берется в пределах

$$V_1 = 0, \qquad V_2 = 0 \text{ и } \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_{12}.$$

Последнее из этих равенств связывает переменные в однократных интегралах, а соответствующие пределы интегрирования задаются двумя первыми равенствами, которыми определяются наименьшие возможные значения ε_1 и ε_2 соответственно.

Заметим, что эти уравнения идентичны по форме тем, которые связывают V, φ с V_p, φ_p и V_q, φ_q. Тем не менее в общем случае над ними нельзя проделать всех тех преобразований, которые осуществлялись ранее благодаря тому, что функции V_p и φ_p имели вполне конкретный вид.

Аналогичные формулы можно использовать, чтобы вычислить V_q или φ_q в составной системе, при условии, что в каждой из подсистем одна из этих величин является известной функцией потенциальной энергии.

Операция, представляемая уравнением

$$e^{\varphi_{12}} = \int e^{\varphi_1} e^{\varphi_2} d\varepsilon_1,$$

идентична одной из основных операций теории ошибок. А именно, она используется при отыскании вероятности ошибки по известным вероятностям составных ошибок, из которых она складывается. Эта операция допускает простую геометрическую интерпретацию.

Возьмем горизонтальную линию в качестве оси абсцисс и отложим на ней вправо от произвольного начала значения ε_1 как абсциссы, а также в перпендикулярном направлении e^{φ_1} как соответствующие ординаты. Таким образом будет построена определенная кривая. Затем, взяв другую начальную точку, отложим влево от нее значения ε_2 как абсциссы и поставим им в соответствие значения ординат e^{φ_2}. Таким образом будет построена вторая кривая. Пусть расстояние между начальными точками равно ε_{12}, причем если ε_{12} положительно, то вторая начальная точка находится справа от первой. Можно построить третью кривую, поставив в соответствие каждой абсциссе (на отрезке между наименьшими значениями ε_1 и ε_2) ординату, являющуюся произведением двух ординат, лежащих на первоначальных кривых. Площадь, заключенная между третьей кривой и осью абсцисс, и будет равна $e^{\varphi_{12}}$. Чтобы получить значение этой величины при различных ε_{12}, можно считать, что две первоначальные кривые являются жесткими и способны перемещаться независимо друг от друга. Мы можем увеличивать или уменьшать ε_{12}, перемещая одну из этих кривых вправо или влево, причем для каждого значения ε_{12} третью кривую необходимо строить заново.

Глава IX
ФУНКЦИЯ φ И КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

В этой главе мы вернемся к рассмотрению канонического распределения, чтобы исследовать его свойства, которые связаны с существованием функции от энергии, обозначенной нами через φ.

Если, как и обычно, обозначить через N полное число систем ансамбля, то выражение

$$Ne^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi} d\varepsilon$$

будет представлять число систем, энергия которых заключена в интервале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Выражение

$$Ne^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi} \tag{317}$$

определяет функцию, которую можно назвать *плотностью распределения по энергиям*. Эта функция обращается в нуль при $\varepsilon = \infty$, так как в против-

ном случае не выполнялось бы необходимое условие

$$\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon = 1. \tag{318}$$

По этой же причине плотность распределения по энергиям будет обращаться в нуль при $\varepsilon = -\infty$, если только это значение энергии является допустимым. Однако, как правило, наименьшее значение энергии будет конечной величиной, для которой при $n > 2$ e^{φ} (а вместе с ней и плотность распределения по энергиям) обращается в нуль [39]. Плотность распределения по энергиям с необходимостью положительна и, поскольку при предельных значениях энергии в случае $n > 2$ она обращается в нуль, она должна иметь максимум при таком значении энергии, которое, так сказать, чаще всего встречается в ансамбле, или, что то же, является наиболее вероятным. Это значение энергии определяется уравнением

$$d\varphi/d\varepsilon = 1/\Theta. \tag{319}$$

Такое значение производной $d\varphi/d\varepsilon$ при $n > 2$ совпадает также и со средним по ансамблю значением этой величины. В самом деле, с помощью интегрирования по частям мы получаем тождественно

$$\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{d\varphi}{d\varepsilon}\, e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon = \left[e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} + \frac{1}{\Theta}\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon. \tag{320}$$

Если $n > 2$, то выражение в квадратных скобках (которое, будучи умноженным на N, представляет плотность распределения по энергиям) обращается в нуль при предельных значениях энергии. Поэтому с помощью (269) и (318) получаем

$$\overline{d\varphi/d\varepsilon} = 1/\Theta. \tag{321}$$

Отсюда следует, что для систем с более чем двумя степенями свободы среднее значение $d\varphi/d\varepsilon$ по канонически распределенному ансамблю равно значению этой производной, взятой при наиболее вероятном значении энергии, причем оба значения совпадают с обратным модулем распределения.

До сих пор при рассмотрении величин V, V_q, V_p, φ, φ_q, φ_p внешние координаты считались фиксированными. Однако из определения этих величин следует, что в общем случае V и φ являются функциями внешних координат и энергии ε, а V_q и φ_q зависят от внешних координат и потенциальной энергии ε_q. Относительно V_p и φ_p было установлено, что они зависят только от кинетической энергии ε_p. В уравнении

$$e^{-\psi/\Theta} = \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\varepsilon/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon, \tag{322}$$

служащем для определения ψ, внешние координаты (содержащиеся неявно в φ) и Θ остаются постоянными при интегрировании. Уравнение (322) пока-

[39] См. с. 416.

зывает, что ψ зависит от этих постоянных. Если их значения изменяются, то в случае $n > 2$ с помощью дифференцирования находим

$$e^{-\psi/\Theta} = \left(-\frac{1}{\Theta}\,d\psi + \frac{\psi}{\Theta^2}\,d\Theta\right) = \frac{1}{\Theta^2}\,d\Theta \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon +$$

$$+ da_1 \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} e^{-\varepsilon/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon + da_2 \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial a_2} e^{-\varepsilon/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon + \ldots \tag{323}$$

(В этом уравнении отсутствуют члены, обусловленные вариацией пределов интегрирования, ибо e^{φ} обращается в нуль одновременно с V при $n > 2$.) Следовательно, используя (269), находим

$$-\frac{1}{\Theta}\,d\psi + \frac{\psi}{\Theta^2}\,d\Theta = \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta^2}\,d\Theta + \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}}\,da_1 + \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}}\,da_2 + \ldots, \tag{324}$$

или поскольку

$$\frac{\psi - \bar{\varepsilon}}{\Theta} = \bar{\eta}, \tag{325}$$

то

$$d\psi = \bar{\eta}\,d\Theta - \Theta\,\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}}\,da_1 - \Theta\,\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}}\,da_2 - \ldots \tag{326}$$

Сравнивая это с уравнением (112), получаем

$$\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}} = \frac{\overline{A_1}}{\Theta}, \qquad \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}} = \frac{\overline{A_2}}{\Theta}, \ldots \tag{327}$$

Первое из этих уравнений можно записать в виде [40]

$$\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right)_{\varepsilon,\,a}} = -\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_a}\;\overline{\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{a,\,q}}, \tag{328}$$

но не следует путать его с уравнением

$$\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right)_{\varepsilon,\,a}} = -\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,\,a}}, \tag{329}$$

немедленно вытекающим из тождества

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right)_{\varepsilon,\,a} = -\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,\,a}. \tag{330}$$

Далее, если с помощью уравнения

$$d\psi = \Theta\,d\bar{\eta} + \bar{\eta}\,d\Theta + d\bar{\varepsilon}, \tag{331}$$

[40] См. формулы (321) и (104). Индексы при производных введены для того, чтобы придать всем выражениям однозначный смысл. Иногда, если не существует опасности ошибиться, те же величины будут записываться без индексов. Индексы указывают на величины, которые при дифференцировании рассматриваются как постоянные, причем одна буква a обозначает все внешние координаты a_1, a_2, ... (или все, за исключением одной, по которой производится дифференцирование).

полученного дифференцированием формулы (325), исключить $d\psi$ из (326), то получится уравнение

$$d\bar{\varepsilon} = -\Theta\, d\bar{\eta} - \Theta \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}}\, da_1 - \Theta \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}}\, da_2 - \ldots, \tag{332}$$

или в силу (321)

$$-d\bar{\eta} = \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}}\, d\bar{\varepsilon} + \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}}\, da_1 + \overline{\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}}\, da_2 + \ldots \tag{333}$$

Если не обращать внимания на знаки усреднения, то правая часть этого уравнения совпадает с правой частью тождества

$$d\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\, d\varepsilon + \frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\, da_1 + \frac{\partial\varphi}{\partial a_2}\, da_2 + \ldots \tag{334}$$

Чтобы более тщательно сравнить эти формулы, допустим, что энергия, фигурирующая во второй из них, имеет некоторое определенное значение, характерное для ансамбля. В качестве этого значения можно было бы выбрать среднее значение энергии, но, по всей видимости, удобнее все же выбрать наиболее вероятное значение энергии, которое мы обозначим ε_0. Этим же индексом будем отмечать и любые функции от ε_0. Теперь наше тождество принимает вид

$$d\varphi_0 = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_0 d\varepsilon_0 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right)_0 da_1 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}\right)_0 da_2 + \ldots \tag{335}$$

Выше было показано, что при $n > 2$

$$\overline{\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_0 = \frac{1}{\Theta}. \tag{336}$$

Более того, поскольку внешние координаты в ансамбле имеют фиксированные значения, производные $\partial\varphi/\partial a_1$, $\partial\varphi/\partial a_2$, . . . изменяются только за счет изменения энергии ε, которая, как мы видели, может считаться практически постоянной во всем ансамбле, когда n очень велико. Следовательно, в этом случае мы можем считать, что средние значения

$$\overline{\partial\varphi/\partial a_1}, \quad \overline{\partial\varphi/\partial a_2}, \ldots$$

практически совпадают с величинами

$$(\partial\varphi/\partial a_1)_0, \quad (\partial\varphi/\partial a_2)_0, \ldots$$

относящимися к наиболее вероятному значению энергии. Кроме того, в этом случае $d\varepsilon$ практически совпадает с $d\varepsilon_0$. Следовательно, при очень больших значениях n приближенно имеем

$$-d\bar{\eta} = d\varphi_0. \tag{337}$$

Иными словами, если число степеней свободы системы весьма велико, то можно считать, что с точностью до аддитивной постоянной $-\bar{\eta}$ практически совпадает с φ_0. Это не значит, что переменная часть $\bar{\eta} + \varphi_0$ является величиной низшего порядка по сравнению с единицей. В самом деле, если n чрез-

вычайно велико, то $-\overline{\eta}$ и φ_0 также очень велики, и мы можем утверждать лишь то, что переменная часть $\overline{\eta} + \varphi_0$ пренебрежимо мала по сравнению с переменной частью каждой из величин $\overline{\eta}$ и φ_0, взятых по отдельности.

Ранее мы уже отмечали определенное соответствие между Θ и $\overline{\eta}$ и теми величинами, которые в термодинамике называются температурой и энтропией. Только что установленное свойство совместно с уравнением (336) означает, следовательно, что величины φ и $\partial\varepsilon/\partial\varphi$ также могут соответствовать термодинамическим понятиям энтропии и температуры. Рассмотрение этого вопроса мы отложим до следующей главы; здесь же он упомянут лишь для того, чтобы оправдать довольно подробное исследование соотношений между этими величинами.

Если число степеней свободы неограниченно возрастает, то предельной форме указанных соотношений можно придать более ясный смысл, разложив функцию φ в ряд по возрастающим степеням разности $\varepsilon - \varepsilon_0$. Это разложение можно записать в виде

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)_0 (\varepsilon - \varepsilon_0) + \left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2!} + \left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^3}{3!} + \ldots \quad (338)$$

Складывая его с тождеством

$$\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta} = \frac{\psi - \varepsilon_0}{\Theta} - \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\Theta}$$

и используя (336), получаем

$$\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta} + \varphi = \frac{\psi - \varphi_0}{\Theta} + \varphi_0 + \left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2!} + \left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^3}{3!} + \ldots \quad (339)$$

Подставляя это в формулу

$$\int\limits_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\, d\varepsilon,$$

выражающую вероятность того, что энергия произвольной системы ансамбля заключена в пределах ε' и ε'', получаем

$$e^{(\psi-\varepsilon_0)/\Theta+\varphi_0} \int\limits_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} \exp\left[\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2!} + \left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^3}{3!} + \ldots\right] d\varepsilon. \quad (340)$$

Когда число степеней свободы весьма велико и, следовательно, $\varepsilon - \varepsilon_0$ очень мало, мы можем пренебречь высшими степенями и написать [41]

$$e^{(\psi-\varepsilon_0)/\Theta+\varphi_0} \int\limits_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} \exp\left[\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2}\right] d\varepsilon. \quad (341)$$

[41] Если требуемая точность превосходит ту, которая содержится в написанной формуле, мы можем умножить подынтегральное выражение на члены ряда, который получается по обычной формуле разложения экспоненты из выражения

$$\exp\left[\left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^3}{3!} + \ldots\right].$$

Из этой формулы вытекает, что при очень большом числе степеней свободы системы вероятность отклонения энергии от ее наиболее вероятного значения ε_0 приближается по форме к «закону распределения ошибок». Используя это приближенное распределение, находим

$$e^{(\psi-\varepsilon_0)/\Theta+\varphi_0}\left(\frac{-2\pi}{(d^2\varphi/d\varepsilon^2)_0}\right)^{1/2}=1, \tag{342}$$

$$\bar{\varepsilon}=\varepsilon_0, \qquad \overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=-(d^2\varphi/d\varepsilon^2)_0^{-1}, \tag{343}$$

откуда

$$\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\varphi_0=\frac{1}{2}\ln\frac{(d^2\varphi/d\varepsilon^2)_0}{-2\pi}=-\frac{1}{2}\ln\left(2\pi\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}\right). \tag{344}$$

Далее, в главе VII было доказано, что

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\frac{2}{n}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}\bar{\varepsilon}_p^2.$$

Следовательно, в рассматриваемом приближении имеем

$$\bar{\eta}+\varphi_0=\frac{\psi-\bar{\varepsilon}}{\Theta}+\varphi_0=-\frac{1}{2}\ln\left(2\pi\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}\right)=-\frac{1}{2}\ln\left(\frac{4\pi}{n}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}\bar{\varepsilon}_p^2\right). \tag{345}$$

Итак, по порядку величины сумма $\bar{\eta}+\varphi_0$ равна $\ln n$. Эта величина почти постоянна. Функция $\bar{\eta}+\varphi_0-\frac{1}{2}\ln n$ имеет порядок единицы. Функция φ_0 и, следовательно, $-\bar{\eta}$ имеет порядок n [42].

Формула (338) дает для первого приближения

$$\bar{\varphi}-\varphi_0=\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{2}=-\frac{1}{2}, \tag{346}$$

$$\overline{(\varphi-\varphi_0)(\varepsilon-\varepsilon_0)}=\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{\Theta}=\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}\bar{\varepsilon}_p, \tag{347}$$

$$\overline{(\varphi-\varphi_0)^2}=\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{\Theta^2}=\frac{n}{2}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}. \tag{348}$$

Все члены последнего равенства по порядку величины равны n. Кроме того, для первого приближения формула (338) дает

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}=\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0(\varepsilon-\varepsilon_0),$$

Учет небольшого числа членов этого ряда, начинающегося с

$$1+\left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\left(\frac{d^4\varphi}{d\varepsilon^4}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^4}{4!}+\ldots,$$

не представляет никаких аналитических трудностей.

[42] Ср. с (289), (314).

откуда

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)(\varepsilon-\varepsilon_0)}=\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=-1, \qquad (349)$$

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^2}=\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)^2\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=\frac{1}{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}=-\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0. \qquad (350)$$

Члены последнего равенства имеют порядок n^{-1} [43].

Следует заметить, что приближенная формула для распределения ансамбля по энергиям в соответствии с «законом распределения ошибок» не зависит от конкретного вида функциональной зависимости показателя вероятности η от энергии. Во всяком случае, мы должны иметь

$$\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{\eta+\varphi}\,d\varepsilon=1, \qquad (351)$$

где $e^{\eta+\varphi}$ с необходимостью положительно. Значит, эта величина должна стремиться к нулю при $\varepsilon\to\infty$, а также при $\varepsilon\to-\infty$, если только это значение энергии является допустимым. В предыдущей главе было показано, что если ε имеет (конечное) наименьшее значение (как обычно и обстоит дело) и $n>2$, то e^{φ} обращается в нуль при этом значении ε. Следовательно, в общем случае функция $\eta+\varphi$ имеет максимум, которым и определяется наиболее вероятное значение энергии. Обозначая это значение энергии через ε_0 и отмечая соответствующие значения различных функций от энергии тем же индексом, получаем

$$(d\eta/d\varepsilon)_0+(d\varphi/d\varepsilon)_0=0. \qquad (352)$$

Вероятность того, что энергия произвольной системы ансамбля будет заключена между любыми двумя значениями ε' и ε'', выражается интегралом

$$\int\limits_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\eta+\varphi}\,d\varepsilon.$$

Если разложить η и φ по возрастающим степеням $\varepsilon-\varepsilon_0$ и ограничиться квадратичными членами, то вероятность того, что энергия лежит в заданных границах, примет вид «закона распределения ошибок»:

$$e^{\varphi_0+\eta_0}\int\limits_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}\exp\left\{\left[\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0+\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right]\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}\right\}d\varepsilon. \qquad (353)$$

---

[43] В дальнейшем будет установлено, что уравнение

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}=-1$$

является точным при $n>2$ и что уравнение

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^2}=-\overline{\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}}$$

является точным при $n>4$.

Эта формула дает

$$\eta_0+\varphi_0=\frac{1}{2}\ln\left[-\frac{1}{2\pi}\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0-\frac{1}{2\pi}\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right] \tag{354}$$

и

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=\left[-\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0-\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right]^{-1}. \tag{355}$$

Мы получим, вообще говоря, весьма хорошее приближение, если величины, фигурирующие в (355), весьма малы, т. е. если

$$-(d^2\eta/d\varepsilon^2)_0-(d^2\varphi/d\varepsilon^2)_0 \tag{356}$$

очень велико. Но если n очень велико, то тот же порядок имеет и величина $-d^2\varphi/d\varepsilon^2$, и поэтому условие, что (356) должно быть очень велико, не накладывает слишком жестких ограничений на вид функции η.

С помощью метода, использованного для вычисления среднего от $d\varphi/d\varepsilon$, можно получить и другие свойства, относящиеся к средним значениям в каноническом ансамбле. Пусть u — произвольная функция, зависящая от энергии и, возможно, от Θ и внешних координат. Среднее по ансамблю от u определяется уравнением

$$\bar{u}=\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} ue^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon. \tag{357}$$

Тождественно имеем

$$\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\left(\frac{du}{d\varepsilon}-\frac{u}{\Theta}+u\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)e^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\,d\varepsilon=\left[ue^{(\psi-\varepsilon)/\Theta+\varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty}. \tag{358}$$

Отсюда и из предыдущего уравнения получаем

$$\overline{\frac{du}{d\varepsilon}}-\frac{\bar{u}}{\Theta}+\overline{u\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}=\left[ue^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\,[44]. \tag{359}$$

Если положить $u=1$ (это значение u является допустимым), то, как было показано на с. 427, в случае $n>2$ правая часть этого уравнения обращается в нуль, и мы получаем, как и ранее,

$$\overline{d\varphi/d\varepsilon}=1/\Theta. \tag{360}$$

По тем же соображениям очевидно, что при $n>2$ правая часть уравнения (359) всегда обращается в нуль, если только u не стремится к бесконечности при одном из предельных значений ε. Последний случай требует более тщательного исследования этого выражения. Чтобы облегчить рассмотрение таких ситуаций, удобно ввести определенные ограничения на класс рассмат-

[44] Более общее уравнение, которое относится к усреднению не только с каноническим распределением, имеет вид

$$\overline{\frac{du}{d\varepsilon}}+\overline{u\frac{d\eta}{d\varepsilon}}+\overline{u\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}=\left[ue^{\eta+\varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty},$$

где через η, как обычно, обозначен показатель вероятности фазы.

риваемых систем. До сих пор при изучении канонически распределенных систем мы, в сущности, предполагали, что рассматриваемые системы допускают описание с помощью канонического распределения с заданным модулем. Предположим теперь, что к рассматриваемой системе применимо каноническое распределение с любым (конечным) [45] модулем. Выясним, какие случаи исключаются из рассмотрения вследствие этого ограничения.

Каноническое распределение теряет смысл, если уравнение

$$e^{-\psi/\Theta} = \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon \tag{361}$$

перестает определять конечное значение ψ. Из этого уравнения видно, что ψ не может быть бесконечной положительной величиной и, следовательно, каноническое распределение будет неприменимо, если (361) дает $\psi = -\infty$. Далее, из уравнения (191) легко получить соотношение

$$d\frac{\psi}{\Theta} = -\frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta^2}\, d\Theta.$$

Если каноническое распределение применимо при некоторых значениях Θ, то при этих же значениях Θ можно пользоваться и написанным уравнением. Из него следует, что если Θ увеличивается (оставаясь конечным), то $-\psi$ может стать бесконечным лишь в том случае, если бесконечным становится $\bar{\varepsilon}$; если же Θ уменьшается (не принимая нулевого значения), то $-\psi$ может стать бесконечным, если одновременно и $\bar{\varepsilon}$ становится бесконечной отрицательной величиной. В термодинамике описанная ситуация означала бы существование тел, способных в неограниченных количествах поглощать или отдавать тепло при условии, что их температура изменяется в конечных пределах, а внешние силы не совершают над ними ни положительной, ни отрицательной работы. Хотя выделение неограниченных количеств тепла не вызывает аналитических трудностей и не противоречит основным законам механики или термодинамики, оно все же остается совершенно чуждым нашему повседневному опыту. Исключая из рассмотрения такие ситуации (которые не лишены некоторого интереса), мы не исключаем никаких систем, которые были бы аналогичны обычным термодинамическим системам.

Итак, предполагается, что при любых конечных значениях Θ правая часть (361) остается конечной.

Если это условие выполняется, то правая часть (359) обращается в нуль при $u = e^{-\varphi}V$. В самом деле, если положить $\Theta' = 2\Theta$, то

$$e^{-\varepsilon/\Theta}V = e^{-\varepsilon/\Theta}\int\limits_{V=0}^{\varepsilon} e^{\varphi}\, d\varepsilon \leqslant e^{-\varepsilon/\Theta'}\int\limits_{V=0}^{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta'}+\varphi}\, d\varepsilon \leqslant e^{-\varepsilon/\Theta'}e^{-\psi'/\Theta'},$$

где через ψ' обозначено значение ψ для модуля Θ'. Поскольку правая часть этого неравенства обращается в нуль при $\varepsilon = \infty$, меньшая величина, представленная левой частью, также должна обращаться в нуль при указанном

---

[45] Термин «конечный» по отношению к модулю означает, что исключаются нулевое и бесконечное значения.

значении ε. Следовательно, и правая часть формулы (359), отличающаяся лишь постоянным множителем, обращается в нуль на верхнем пределе. Остается рассмотреть ее значение на нижнем пределе. Имеем

$$e^{-\varepsilon/\Theta} V \leqslant \int_{V=0}^{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi} d\varepsilon.$$

Правая часть этого неравенства, очевидно, обращается в нуль при том значении ε, при котором $V = 0$ (независимо от того, конечно это значение ε или бесконечно и отрицательно). Значит, правая часть (359) обращается в нуль и на нижнем пределе, и мы получаем

$$1 - \overline{e^{-\varphi} V \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \overline{e^{-\varphi} \frac{V}{\Theta}} + \overline{e^{-\varphi} V \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = 0,$$

или

$$\overline{e^{-\varphi} V} = \Theta. \tag{362}$$

Это уравнение, в котором значение n совершенно произвольно, устанавливает связь или аналогию между функцией $e^{-\varphi} V$, зависящей от энергии системы, и понятием температуры в термодинамике. Мы вернемся к рассмотрению этого вопроса в главе XIV.

Если $n > 2$, то легко показать, что правая часть (359) обращается в нуль при выборе любого из следующих значений u: φ, e^{φ}, ε, ε^m, где через m обозначено произвольное положительное число. Она также будет обращаться в нуль при $u = d\varphi/d\varepsilon$, если $n > 4$, и при $u = e^{-\varphi} d^h V/d\varepsilon^h$, если $n > 2h$. Если правая часть (359) обращается в нуль, то при $n > 2$ можно написать

$$\overline{(u - \bar{u})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)} = \overline{u \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \frac{\bar{u}}{\Theta} = - \overline{\frac{du}{d\varepsilon}}. \tag{363}$$

Отсюда мы получаем следующие уравнения.

Если $n > 2$, то

$$\overline{(\varphi - \bar{\varphi})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)} = \overline{\varphi \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \frac{\bar{\varphi}}{\Theta} = - \frac{1}{\Theta}, \tag{364}$$

$$\overline{(e^{\varphi} - \overline{e^{\varphi}})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)} = \overline{e^{\varphi} \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \frac{\overline{e^{\varphi}}}{\Theta} = - \overline{e^{\varphi} \frac{d\varphi}{d\varepsilon}}, \tag{365}$$

или

$$\overline{2e^{\varphi} \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \overline{e^{\varphi}}\, \overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \frac{\overline{e^{\varphi}}}{\Theta}, \tag{366}$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)} = \overline{\varepsilon \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta} = -1\,^{46}, \tag{367}$$

$$\overline{(\varepsilon^m - \overline{\varepsilon^m})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)} = \overline{\varepsilon^m \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \frac{\overline{\varepsilon^m}}{\Theta} = - m\overline{\varepsilon^{m-1}}. \tag{368}$$

[46] Это уравнение можно также вывести из уравнений (252) и (321). Ср. также с уравнением (349), полученным с помощью приближенного метода.

Если $n > 4$, то

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{1}{\Theta}\right)^2} = \overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)^2} - \frac{1}{\Theta^2} = -\overline{\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)^2}\,[47]. \tag{369}$$

Если $n > 2h$, то

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \frac{1}{\Theta}\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}} = \overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \overline{e^{-\varphi}\frac{d^{h+1}V}{d\varepsilon^{h+1}}},$$

или

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^{h+1}V}{d\varepsilon^{h+1}}} = \frac{1}{\Theta}\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}}, \tag{370}$$

откуда

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^{h+1}V}{d\varepsilon^{h+1}}} = \frac{1}{\Theta^h}. \tag{371}$$

Придавая h значения 1, 2, 3, . . ., имеем уравнения

$$\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{если } n > 2,$$

$$\overline{\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}} + \overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)^2} = \frac{1}{\Theta^2}, \quad \text{если } n > 4,$$

которые уже получались ранее. Кроме того,

$$\overline{\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}} + 3\,\overline{\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} + \overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)^3} = \frac{1}{\Theta^3}, \quad \text{если } n > 6. \tag{372}$$

Если V_q начиная со значения $V_q = 0$ является непрерывной возрастающей функцией ε_q, то среднее по каноническому ансамблю от любой функции, зависящей от ε_q и, возможно, от модуля распределения и внешних координат, определяется уравнением (275), которое идентично уравнению (357), за исключением того, что величины ε, φ и ψ имеют индекс $(\ )_q$. Уравнение (275) можно преобразовать таким образом, чтобы получить уравнение, аналогичное (359) во всем, кроме индексов. Если ввести те же индексы в уравнение (361), то условие конечности его обеих частей будет служить условием существования канонического распределения.

Исходя из сказанного, легко получить уравнения, аналогичные уравнениям (360), (362) — (372), хотя условия их применимости должны быть сформулированы иначе. Для справедливости уравнения

$$\overline{e^{-\varphi_q}V_q} = \Theta$$

необходимо лишь, чтобы выполнялось уже упоминавшееся ограничение на функцию V_q. Это уравнение соответствует уравнению (362), в котором n совершенно произвольно. Правда, можно заметить, что V всегда удовлетворяет ограничению, которое накладывается на V_q.

[47] Ср. с уравнением (350), полученным с помощью приближенного метода.

Если V_q удовлетворяет упомянутому ограничению и если ему подчиняется также функция e^{φ_q}, т. е. если e^{φ_q} начиная со значения $e^{\varphi_q} = 0$ является непрерывной возрастающей функцией ε_q, то будут выполняться уравнения, аналогичные уравнениям (360), (364)—(368), которые были справедливы при $n > 2$. Наиболее важное из них имеет вид

$$\overline{d\varphi_q/d\varepsilon_q} = 1/\Theta.$$

Если все функции V_q, e^{φ_q} (или $dV_q/d\varepsilon_q$), $d^2V_q/d\varepsilon_q^2$ удовлетворяют тем же самым ограничениям, то будет справедливо уравнение, аналогичное (369), которое выполнялось при $n > 4$. Если, кроме того, $d^3V_q/d\varepsilon_q^3$ удовлетворяет тем же самым ограничениям, то будет выполняться уравнение, аналогичное (372), справедливое при $n > 6$. Наконец, если функция V_q вместе со своими производными до порядка h включительно удовлетворяет указанным ограничениям, то будут справедливы уравнения, аналогичные (370) и (371), которые выполнялись при $n > 2h$.

Перечисленные условия занимают место тех, которые относились ранее к n. Фактически же для справедливости уравнений (360), (363)—(372) можно было бы наложить на производные от V такие же ограничения, какие накладываются на производные от V_q. Это до некоторой степени расширило бы область применимости указанных уравнений.

Глава X

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПО ФАЗАМ, НАЗЫВАЕМОМ МИКРОКАНОНИЧЕСКИМ, ПРИ КОТОРОМ ВСЕ СИСТЕМЫ ОБЛАДАЮТ ОДИНАКОВОЙ ЭНЕРГИЕЙ

Важным случаем статистического равновесия является случай, когда все системы ансамбля имеют одинаковую энергию. К понятию распределения, которое удовлетворяет необходимым для этого условиям, можно прийти при помощи следующего процесса. Мы можем предположить, что ансамбль распределен с постоянной фазовой плотностью между двумя граничными значениями энергии ε' и ε'', причем вне этих границ фазовая плотность равна нулю. Очевидно, в соответствии с критерием, установленным в главе IV, такой ансамбль и находится в статистическом равновесии, поскольку эту фазовую плотность можно рассматривать как функцию от энергии. Уменьшая разность между ε' и ε'', мы можем уменьшить различие энергий в ансамбле. В пределе этот процесс дает нам неизменное во времени распределение, в котором энергия фиксирована.

Мы получили бы тот же самый результат, если бы в качестве фазовой плотности взяли произвольную функцию от энергии, обращающуюся в нуль вне интервала (ε', ε''). Поэтому предельное распределение, описывающее те системы канонического ансамбля, энергия которых заключена между двумя граничными значениями, не зависит от модуля распределения, если разность между граничными значениями энергии стремится к нулю. Это распределение полностью определяется значением энергии и совпадает с предельным распределением, которое получается из постоянной фазовой плотности, если

граничные значения энергии стремятся к тому же значению, что и в первом случае.

Предельное распределение, которое получается в результате описанного процесса, мы назовем *микроканоническим*.

Однако в ряде случаев мы обнаружим, что при некоторых значениях энергии, а именно при которых e^{φ} становится бесконечным, описанный процесс не позволяет определить предельное распределение в столь ясном смысле, как при остальных значениях энергии. Данная трудность присуща не самому процессу, а природе рассматриваемого случая; она полностью аналогична той, с которой мы столкнулись, пытаясь найти каноническое распределение, когда ψ принимает бесконечное значение. Ранее мы не рассматривали такие случаи как истинные примеры канонического распределения, так что и случаи, в которых e^{φ} бесконечно, мы не будем рассматривать как истинные примеры микроканонического распределения. В самом деле, по мере дальнейшего изложения будет видно, что в подобных случаях наши наиболее важные формулы теряют смысл.

Использование формул, относящихся к каноническому ансамблю и содержащих, как в предыдущих главах, $e^{\varphi}d\varepsilon$ вместо $dp_1 \ldots dq_n$, сводится к рассмотрению ансамбля, разделенного на бесконечное число микроканонических элементов.

С некоторой точки зрения микроканоническое распределение проще канонического и, вероятно, больше изучалось и рассматривалось, как более тесно связанное с фундаментальными понятиями термодинамики. К последнему вопросу мы еще вернемся в одной из следующих глав. Здесь же достаточно указать на то, что с аналитической точки зрения каноническое распределение значительно удобнее микроканонического.

Иногда можно избежать трудностей, связанных с использованием микроканонического распределения, если рассматривать его как результат процесса, основанного на менее простых, но все же более удобных с математической точки зрения понятиях. А именно, можно представить себе ансамбль, распределенный с плотностью, пропорциональной

$$e^{-(\varepsilon-\varepsilon')^2/\omega^2},$$

где ω и ε' — постоянные, а затем устремить значение ω к нулю. До предельного перехода плотность всюду отлична от нуля, но в пределе она равна нулю для всех значений энергии, кроме ε' [24]. Действуя таким образом, мы избегаем математических усложнений, связанных с разрывами значений плотности, для учета которых требуется использовать интегралы с неудобными пределами.

В микроканоническом ансамбле систем энергия ε постоянна, тогда как кинетическая энергия ε_p и потенциальная энергия ε_q различны в различных системах, хотя они, разумеется, подчинены условию

$$\varepsilon_p + \varepsilon_q = \varepsilon = \text{const}. \tag{373}$$

Предметом нашего первого исследования будет разбиение энергии на две указанные части и вычисление средних значений функций, зависящих от ε_p и ε_q.

Мы будем использовать обозначение $\bar{u}|_\varepsilon$ для среднего значения по микроканоническому ансамблю с энергией ε. Среднее значение по каноническому ансамблю с модулем Θ, обозначавшееся до сих пор через $\bar{u}$, в этой главе будет обозначаться через $\bar{u}|_\Theta$, чтобы более отчетливо различать две разновидности средних.

Фазовый объем, заключенный в любых пределах, которые можно выразить через ε_p и ε_q, в обозначениях предыдущей главы выражается двойным интегралом

$$\iint dV_p\, dV_q,$$

взятым в данных пределах. Если ансамбль систем распределен в этих пределах с постоянной фазовой плотностью, то среднее по ансамблю значение любой функции u, зависящей от кинетической и потенциальной энергии, будет выражаться отношением интегралов

$$\iint u\, dV_p\, dV_q \Big/ \iint dV_p\, dV_q.$$

Поскольку $dV_p = e^{\varphi_p} d\varepsilon_p$ и, когда ε_q постоянно, $d\varepsilon_p = d\varepsilon$, это выражение можно записать в виде

$$\iint u e^{\varphi_p}\, d\varepsilon\, dV_q \Big/ \iint e^{\varphi_p}\, d\varepsilon\, dV_q.$$

Чтобы получить среднее значение u в ансамбле, распределенном микроканонически с энергией ε, следует произвести интегрирование по фазовому объему, заключенному в пределах ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Это дает

$$\bar{u}|_\varepsilon = d\varepsilon \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} u e^{\varphi_p}\, dV_q \Big/ d\varepsilon \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p}\, dV_q.$$

Но согласно (299) интеграл в знаменателе равен e^{φ}. Поэтому

$$\bar{u}|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} u e^{\varphi_p}\, dV_q, \tag{374}$$

где аргументы e^{φ_p} и V_q связаны уравнением (373) и где величина u, если она задана как функция от ε_p или от ε_p и ε_q, становится в силу этого же уравнения функцией только ε_q.

Будем предполагать, что e^{φ} имеет конечное значение. Если $n > 1$, то из уравнения (305) с очевидностью следует, что e^{φ} является возрастающей функцией ε и поэтому не может быть бесконечной при одном значении ε, не будучи бесконечной и при бóльших значениях ε, что привело бы к бесконечной величине ψ [48]. Следовательно, если $n > 1$ и мы предполагаем, что e^{φ} конечно, то исключаются только такие случаи, которые было необходимо исключить при изучении канонического распределения. Однако если $n = 1$, то могут встретиться случаи, в которых каноническое распределение вполне приме-

[48] См. уравнение (322).

нимо, но формулы для микроканонического распределения теряют смысл для определенных значений ε, которым соответствуют бесконечные значения e^{φ}. Подобные случаи, в которых микроканоническое распределение теряет смысл при *частных значениях энергии*, не мешают нам рассматривать канонический ансамбль как составленный из бесконечного числа микроканонических ансамблей [49].

Из последнего уравнения с помощью (298) получаем

$$\overline{e^{-\varphi_p}V_p}\,|_{\varepsilon} = e^{-\varphi}\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p\,dV_q = e^{-\varphi}V. \qquad (375)$$

Но из (288) и (289) следует, что

$$e^{\varphi_p}V_p = \frac{2}{n}\,\varepsilon_p. \qquad (376)$$

Следовательно,

$$e^{-\varphi}V = \overline{e^{-\varphi_p}V_p}\,|_{\varepsilon} = \frac{2}{n}\,\overline{\varepsilon}_p\,|_{\varepsilon}. \qquad (377)$$

Далее, с помощью уравнения (301) при $n > 2$ получаем

$$\left.\overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}}\right|_{\varepsilon} = e^{-\varphi}\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_p}\,e^{\varphi_p}\,dV_q = \frac{d\varphi}{d\varepsilon}\,. \qquad (378)$$

Следовательно, используя (289), находим

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \left.\overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}}\right|_{\varepsilon} = \left(\frac{n}{2}-1\right)\left.\overline{\varepsilon_p^{-1}}\right|_{\varepsilon}, \quad \text{если } n > 2. \qquad (379)$$

Эти результаты интересны вследствие связи, существующей между функциями $e^{-\varphi}V$ и $d\varphi/d\varepsilon$ и понятием температуры в термодинамике. В дальнейшем мы еще вернемся к этому вопросу. Установленные уравнения являются частными случаями общего соотношения, которое легко вывести из уравнений (306), (374), (288) и (289). Имеем

$$\frac{d^hV}{d\varepsilon^h} = \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}\,dV_q, \quad \text{если } h < \frac{1}{2}n+1.$$

---

[49] Примером ситуации, в которой микроканоническое распределение теряет смысл, является движение материальной точки под действием силы тяжести, когда точка удерживается на вертикально расположенной окружности. Микроканоническое распределение нарушается, когда энергия как раз достаточна для того, чтобы материальная точка достигала наивысшей точки окружности [25].

Отметим, что эта трудность коренится в природе рассматриваемого случая, будучи совершенно независимой от математического формализма. Сущность этой трудности сразу же станет очевидной, если мы попытаемся распределить некоторое конечное число материальных точек с указанным частным значением энергии как можно ближе к состоянию статистического равновесия или если мы зададимся вопросом: какова вероятность того, что материальная точка, случайно выбранная из ансамбля систем, находящегося в статистическом равновесии при указанном значении энергии, будет обнаружена на некотором заданном участке окружности [26]?

Это уравнение можно переписать в виде

$$e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}=e^{-\varphi}\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{-\varphi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}e^{\varphi_p}\,dV_q.$$

Следовательно, при $h<\frac{1}{2}n+1$

$$e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}=\overline{e^{-\varphi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}}\Big|_\varepsilon=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-h+1\right)}\overline{\varepsilon_p^{1-h}}\,|_\varepsilon. \tag{380}$$

Например, когда n четно, мы можем положить $h=\frac{1}{2}n$ и с помощью (307) найти

$$(2\pi)^{n/2}e^{-\varphi}(V_q)_{\varepsilon_q=\varepsilon}=\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)\overline{\varepsilon_p^{1-\frac{n}{2}}}\Big|_\varepsilon. \tag{381}$$

Так как любой канонический ансамбль систем можно рассматривать как состоящий из микроканонических ансамблей, то, если две величины u и v имеют одинаковые средние значения в каждом микроканоническом ансамбле, они будут иметь одинаковые значения и в каждом каноническом ансамбле. Чтобы подвести формально под это правило уравнение (380), заметим, что его левая часть, являясь функцией от ε, имеет постоянное значение в микроканоническом ансамбле и, следовательно, тождественно совпадает со своим средним значением. Таким образом, при $h<\frac{1}{2}n+1$ получаем общее уравнение [50]

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}}\Big|_\Theta=\overline{e^{-\varphi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}}\Big|_\Theta=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-h+1\right)}\overline{\varepsilon_p^{1-h}}\,|_\Theta=\Theta^{1-h}. \tag{382}$$

Уравнения

$$\Theta=\overline{e^{-\varphi}V}\,|_\Theta=\overline{e^{-\varphi_p}V_p}\,|_\Theta=\frac{2}{n}\overline{\varepsilon_p}\,|_\Theta, \tag{383}$$

$$\frac{1}{\Theta}=\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}\Big|_\Theta=\overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}}\Big|_\Theta=\left(\frac{n}{2}-1\right)\overline{\varepsilon_p^{-1}}\,|_\Theta \tag{384}$$

могут рассматриваться как частные случаи общего уравнения. Последнее уравнение справедливо при $n>2$.

Если $n>2$, то два последних уравнения дают для микроканонического ансамбля

$$\left(1-\frac{2}{n}\right)\overline{\varepsilon_p}\,|_\Theta\,\overline{\varepsilon_p^{-1}}\Big|_\Theta=1. \tag{385}$$

[50] См. уравнение (292).

Если $n > 2$, то соответствующие уравнения дают для микроканонического ансамбля

$$\left(1 - \frac{2}{n}\right) \overline{\varepsilon_p}\,|_\varepsilon\, \overline{\varepsilon_p^{-1}}\,|_\varepsilon = \frac{d\varphi}{d \ln V}\,, \tag{386}$$

откуда видно, что значение $d\varphi/d \ln V$ стремится к единице, когда n очень велико.

Если некоторая система состоит из двух частей, сумма энергий которых равна энергии всей системы, то можно получить уравнения, аналогичные по форме предыдущим, но относящиеся к подразделенной таким образом системе [51]. Мы будем отмечать величины, относящиеся к подсистемам, индексами при буквах, причем соответствующие буквы без индексов будут относиться ко всей системе. Фазовый объем всей системы, заключенный в произвольно заданных пределах, выраженных через энергию, можно представить двойным интегралом

$$\iint dV_1 dV_2,$$

взятым в этих пределах. Это непосредственно следует из определений, данных в главе VIII. В ансамбле, распределенном с плотностью, постоянной в этих пределах и равной нулю вне их, среднее значение любой функции, зависящей от ε_1 и ε_2, выражается дробью

$$\iint u\, dV_1 dV_2 / \iint dV_1 dV_2,$$

которую можно также написать в виде [52]

$$\iint u e^{\varphi_1}\, d\varepsilon\, dV_2 / \iint e^{\varphi_1}\, d\varepsilon\, dV_2.$$

Если в качестве пределов интегрирования взять ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, то получим среднее значение u в ансамбле, в котором вся система распределена по фазам микроканонически:

$$\bar{u}\,|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int\limits_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} u e^{\varphi_1}\, dV_2. \tag{387}$$

Здесь аргументы φ_1 и V_2 связаны уравнением

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \mathrm{const} = \varepsilon, \tag{388}$$

---

[51] Если это условие выполняется строго, то части системы не будут воздействовать друг на друга, и ансамбль, соответствующий распределению всей системы по микроканоническому закону, будет слишком искусственной конструкцией, чтобы представлять реальный интерес. Уравнения, которые мы получим, будут представлять реальный интерес в тех случаях, когда упомянутое условие выполняется приближенно. Однако в целях теоретического исследования, разумеется, удобно считать это условие абсолютным. Ср. с гл. IV, с. 377 и далее, где аналогичное условие рассматривалось в связи с каноническими ансамблями.

[52] Там, где математические преобразования тождественны по форме с рассмотренными на предыдущих страницах, мы считаем излишним воспроизводить все их этапы столь же подробно.

причем, если u задано как функция от ε_1 или от ε_1 и ε_2, то в силу этого уравнения ее можно рассматривать как функцию, зависящую только от ε_2 [53]. Таким образом,

$$\overline{e^{-\varphi_1}V_1}\,|_\varepsilon = e^{-\varphi}\int\limits_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} V_1\,dV_2, \tag{389}$$

$$e^{-\varphi}V = \overline{e^{-\varphi_1}V_1}\,|_\varepsilon = \overline{e^{-\varphi_2}V_2}\,|_\varepsilon. \tag{390}$$

Эти уравнения требуют, чтобы аналогичные соотношения были справедливы и для средних по каноническому ансамблю:

$$\Theta = \overline{e^{-\varphi}V}\,|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_1}V_1}\,|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_2}V_2}\,|_\Theta. \tag{391}$$

Далее,

$$\overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\,\bigg|_\varepsilon = e^{-\varphi}\int\limits_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}\,e^{\varphi_1}\,dV_2. \tag{392}$$

Но если $n_1 > 2$, то e^{φ_1} обращается в нуль [54] при $V_1 = 0$, и

$$\frac{d}{d\varepsilon}\,e^{\varphi} = \frac{d}{d\varepsilon}\int\limits_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} e^{\varphi_1}\,dV_2 = \int\limits_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}\,e^{\varphi_1}\,dV_2. \tag{393}$$

Следовательно, если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$, то

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\,\bigg|_\varepsilon = \overline{\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}}\,\bigg|_\varepsilon \tag{394}$$

и

$$\frac{1}{\Theta} = \overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}\,\bigg|_\Theta = \overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\,\bigg|_\Theta = \overline{\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}}\,\bigg|_\Theta. \tag{395}$$

Мы сравнили некоторые функции, зависящие от энергии всей системы, со средними значениями аналогичных функций, зависящих от ее кинетической энергии, а также со средними значениями аналогичных функций, зависящих от полной энергии любой из подсистем. Мы можем также сравнить эти функции со средними значениями кинетической энергии любой из подсистем.

Обозначим полную, кинетическую и потенциальную энергии всей системы через ε, ε_p и ε_q, а кинетические энергии подсистем — через ε_{1p} и ε_{2p}. Кинетическая энергия разлагается на части естественным образом, а относительно потенциальной энергии нам не нужно делать никаких предположений. Фазовый объем, заключенный в любых пределах, которые удается выразить через ε_q, ε_{1p}, ε_{2p}, можно представить в обозначениях главы VIII тройным интегралом

$$\iiint dV_{1p}\,dV_{2p}\,dV_q,$$

[53] При применениях уравнения (387) невозможно получить все результаты, соответствующие тем, которые были получены на основе уравнения (374), так как φ_p является известной функцией ε_p, в то время как φ_1 следует считать произвольной или почти произвольной функцией ε_1.

[54] См. гл. VIII, уравнения (305) и (316).

взятым в этих пределах. И если ансамбль систем распределен в этих пределах с постоянной плотностью, то среднее значение любой функции, зависящей от ε_q, ε_{1p}, ε_{2p}, выразится дробью

$$\iiint u\, dV_{1p}\, dV_{2p}\, dV_q \Big/ \iiint dV_{1p}\, dV_{2p}\, dV_q,$$

или

$$\iiint u e^{\varphi_{1p}}\, d\varepsilon\, dV_{2p}\, dV_q \Big/ \iiint e^{\varphi_{1p}}\, d\varepsilon\, dV_{2p}\, dV_q.$$

Чтобы получить среднее значение u для микроканонического распределения, мы должны взять в качестве пределов интегрирования ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. В этом случае знаменатель равен $e^{\varphi} d\varepsilon$, и мы получаем

$$\bar{u}\,|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \int\limits_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} u e^{\varphi_{1p}}\, dV_{2p}\, dV_q, \tag{396}$$

где аргументы φ_{1p}, V_{2p} и V_q связаны уравнением

$$\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{2p} + \varepsilon_q = \text{const} = \varepsilon.$$

Соответственно

$$\overline{e^{-\varphi_{1p}} V_{1p}}\,|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \int\limits_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} dV_{1p}\, dV_{2p}\, dV_q = e^{-\varphi} V, \tag{397}$$

и мы можем написать

$$e^{-\varphi} V = \overline{e^{-\varphi_{1p}} V_{1p}}\,|_\varepsilon = \overline{e^{-\varphi_{2p}} V_{2p}}\,|_\varepsilon = \frac{2}{n_1}\,\bar{\varepsilon}_{1p}\,|_\varepsilon = \frac{2}{n_2}\,\bar{\varepsilon}_{2p}\,|_\varepsilon \tag{398}$$

и

$$\Theta = \overline{e^{-\varphi} V}\,|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_{1p}} V_{1p}}\,|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_{2p}} V_{2p}}\,|_\Theta = \frac{2}{n_1}\,\varepsilon_{1p}\,|_\Theta = \frac{2}{n_2}\,\varepsilon_{2p}\,|_\Theta. \tag{399}$$

Далее, если $n_1 > 2$, то

$$\overline{\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}}\Bigg|_\Theta = e^{-\varphi} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \int\limits_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} \frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}} e^{\varphi_{1p}}\, dV_{2p}\, dV_q =$$

$$= e^{-\varphi} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \frac{de^{\varphi_p}}{d\varepsilon_p}\, dV_q = e^{-\varphi} \frac{de^{\varphi}}{d\varepsilon} = \frac{d\varphi}{d\varepsilon}. \tag{400}$$

Следовательно, если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$, то

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \overline{\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}}\Bigg|_\varepsilon = \overline{\frac{d\varphi_{2p}}{d\varepsilon_{2p}}}\Bigg|_\varepsilon = \left(\frac{1}{2} n_1 - 1\right) \overline{\varepsilon_{1p}^{-1}}\,|_\varepsilon = \left(\frac{1}{2} n_2 - 1\right) \overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\,|_\varepsilon, \tag{401}$$

$$\frac{1}{\Theta} = \overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}\Bigg|_\Theta = \overline{\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}}\Bigg|_\Theta = \overline{\frac{d\varphi_{2p}}{d\varepsilon_{2p}}}\Bigg|_\Theta = \left(\frac{1}{2} n_1 - 1\right) \overline{\varepsilon_{1p}^{-1}}\,|_\Theta = \left(\frac{1}{2} n_2 - 1\right) \overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\,|_\Theta. \tag{402}$$

Методы, развитые на этих страницах, нельзя применить к вычислению микроканонических средних от (обобщенных) сил A_1, A_2, ..., с которыми система действует на внешние тела, ибо эти величины не являются функциями ни кинетической, ни потенциальной энергий всей системы или какой-либо ее части. Однако можно воспользоваться методом, описанным на с. 438.

Представим себе ансамбль систем, распределенный по фазам с показателем вероятности

$$c - \frac{(\varepsilon - \varepsilon')^2}{\omega^2},$$

где ε' — некоторая постоянная, представляющая собой возможное значение энергии, за исключением наименьшего значения, совместимого с данными значениями внешних координат, а c и ω — другие постоянные. Мы имеем, следовательно,

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} e^{c - \frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}}\, dp_1 \ldots dq_n = 1, \tag{403}$$

или

$$e^{-c} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{404}$$

или же

$$e^{-c} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2} + \varphi}\, d\varepsilon. \tag{405}$$

Из (404) получаем

$$\frac{\partial e^{-c}}{\partial a_1} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} 2\,\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\omega^2} A_1 e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}}\, dp_1 \ldots dq_n = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} 2\,\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\omega^2}\, \overline{A_1}\,|_\varepsilon\, e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2} + \varphi}\, d\varepsilon, \tag{406}$$

где через $\overline{A}_1\,|_\varepsilon$ обозначено среднее значение A_1 по тем системам ансамбля, которые имеют одну и ту же энергию ε. (Эта величина совпадает со средним значением A_1 в микроканоническом ансамбле с энергией ε.) Законность осуществленного преобразования станет очевидной, если рассмотреть по отдельности ту часть каждого из интегралов, которая соответствует двум бесконечно близким значениям энергии. Интегрируя по частям, получаем

$$\frac{\partial e^{-c}}{\partial a_1} = -\left[\overline{A_1}\,|_\varepsilon\, e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2} + \varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} + \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\frac{\partial \overline{A_1}\,|_\varepsilon}{\partial \varepsilon} + \overline{A_1}\,|_\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}\right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2} + \varphi}\, d\varepsilon. \tag{407}$$

Дифференцируя (405), находим

$$\frac{\partial e^{-c}}{\partial a_1} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2} + \varphi}\, d\varepsilon - \left(e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2} + \varphi} \frac{\partial \varepsilon_a}{\partial a_1}\right)_{V=0}, \tag{408}$$

где через ε_a обозначено наименьшее значение ε, совместимое с данными внешними координатами. Последний член этого уравнения представляет ту часть производной $\partial e^{-c}/\partial a_1$, которая обусловлена вариацией нижнего предела интегрирования. Очевидно, что на верхнем пределе выражение в скобках обращается в нуль. На нижнем пределе, для которого $\varepsilon_p = 0$, а ε_q принимает наименьшее значение, совместимое со значениями внешних координат, знак усреднения над $\bar{A}_1|_\varepsilon$ излишен, поскольку в этом случае существует лишь одно значение A_1, равное $-\partial\varepsilon_a/\partial a_1$. Исключения возможны лишь для тех частных значений внешних координат, при которых $\partial\varepsilon_a/\partial a_1$ получает конечное приращение и формула становится бессмысленной. Подобные частные случаи мы можем сейчас не принимать во внимание. Итак, второй член в правой части (408) равен первому члену в правой части (407). (Можно заметить, что при $n > 2$ оба они обращаются в нуль благодаря множителю e^φ.)

Следовательно, из этих уравнений получаем

$$\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\frac{\partial \bar{A}_1|_\varepsilon}{\partial\varepsilon} + \bar{A}_1|_\varepsilon \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon = \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon,$$

или

$$\int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\frac{\partial \bar{A}_1|_\varepsilon}{\partial\varepsilon} + \bar{A}_1|_\varepsilon \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon} - \frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right) e^{c-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon = 0. \tag{409}$$

Иными словами, среднее по ансамблю значение величины, заключенной в круглые скобки, равно нулю. Это должно быть справедливо при любом значении ω. Если ω уменьшается, то среднее значение величины в круглых скобках в пределе бесконечно малых ω становится равным значению этой величины при $\varepsilon = \varepsilon'$. Но ε' — это произвольное значение энергии, за исключением наименьшего. Следовательно,

$$\frac{\partial \bar{A}_1|_\varepsilon}{\partial\varepsilon} + \bar{A}_1|_\varepsilon \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon} - \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} = 0; \tag{410}$$

исключение составляют случаи наименьшего значения энергии, совместимого с данными внешними координатами, или особых значений внешних координат. Однако величина любого члена этого равенства, определенная для особых значений внешних координат или энергии, не отличается от его величины, определенной для значений внешних координат или энергии, сколь угодно близких к их особым значениям. Следовательно, это уравнение справедливо без ограничений. Умножая обе части на e^φ, получаем

$$e^\varphi \frac{\partial \bar{A}_1|_\varepsilon}{\partial\varepsilon} + \bar{A}_1|_\varepsilon e^\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon} = e^\varphi \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial e^\varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial^2 V}{\partial a_1 \partial\varepsilon}. \tag{411}$$

Интеграл этого уравнения имеет вид

$$\bar{A}_1|_\varepsilon e^\varphi = \frac{\partial V}{\partial a_1} + F_1, \tag{412}$$

где F_1 — некоторая функция внешних координат. Мы имеем по одному уравнению такого вида для каждой из внешних координат. Отсюда, используя

(266), для суммарного значения дифференциала V получаем

$$dV = e^{\varphi}d\varepsilon + (e^{\varphi}\bar{A}_1|_{\varepsilon} - F_1)da_1 + (e^{\varphi}\bar{A}_2|_{\varepsilon} - F_2)\,da_2 + \ldots, \tag{413}$$

или

$$dV = e^{\varphi}\,(d\varepsilon + \bar{A}_1|_{\varepsilon}da_1 + \bar{A}_2|_{\varepsilon}da_2 + \ldots) - F_1da_1 - F_2da_2 - \ldots \tag{414}$$

Чтобы найти значения функций F_1, F_2, ..., предположим, что a_1, a_2, ... изменяются произвольно, а энергия ε изменяется так, что всегда принимает наименьшее значение, совместимое со значениями внешних координат. Это дает $V = 0$ и $dV = 0$. Кроме того, если $n > 2$, то $e^{\varphi} = 0$, и мы получаем

$$F_1 = 0,\ F_2 = 0, \ldots \tag{415}$$

Этот результат будет справедлив при любом значении n. В самом деле, при рассматриваемых изменениях кинетическая энергия будет все время равна нулю, а потенциальная энергия будет принимать наименьшее значение, совместимое со значениями внешних координат. Условие, что потенциальная энергия всякий раз имеет наименьшее возможное значение, может ограничить состояние ансамбля в каждый момент единственной конфигурацией, а может и не делать этого, но в любом случае значения A_1, A_2, ... будут одинаковы в каждый момент времени во всех системах ансамбля [55], а для рассматриваемых изменений будет справедливо уравнение

$$d\varepsilon + A_1da_1 + A_2da_2 + \ldots = 0.$$

Следовательно, во всех случаях функции F_1, F_2, ... обращаются в нуль, и мы имеем уравнение

$$dV = e^{\varphi}d\varepsilon + e^{\varphi}\bar{A}_1|_{\varepsilon}da_1 + e^{\varphi}\bar{A}_2|_{\varepsilon}\,da_2 + \ldots, \tag{416}$$

или

$$d\ln V = \frac{d\varepsilon + \bar{A}_1|_{\varepsilon}da_1 + \bar{A}_2|_{\varepsilon}da_2 \ldots}{e^{-\varphi}V}, \tag{417}$$

или же

$$d\varepsilon = e^{-\varphi}V\,d\ln V - \bar{A}_1|_{\varepsilon}\,da_1 - \bar{A}_2|_{\varepsilon}\,da_2 - \ldots \tag{418}$$

Заметим, что два последних уравнения имеют вид фундаментальных дифференциальных уравнений термодинамики, причем $e^{-\varphi}V$ соответствует температуре, а $\ln V$ — энтропии. Мы уже отмечали свойства величины $e^{-\varphi}V$, указывающее на ее аналогию с температурой [56]. Значение этих фактов будет рассмотрено в другой главе.

Два последних уравнения можно переписать в более простой форме

$$dV = \frac{d\varepsilon + \bar{A}_1|_{\varepsilon}\,da_1 + \bar{A}_2|_{\varepsilon}\,da_2 + \ldots}{e^{-\varphi}},$$

$$d\varepsilon = e^{-\varphi}dV - \bar{A}_1|_{\varepsilon}da_1 - \bar{A}_2|_{\varepsilon}\,da_2 - \ldots,$$

которая все еще аналогична форме термодинамических уравнений, однако величина $e^{-\varphi}$ не имеет никаких аналогий с температурой, которые мы обнаружили у $e^{-\varphi}V$.

---

[55] Как упоминалось ранее, при особых значениях внешних координат могут существовать исключения из этого утверждения. Это не лишает силы наше рассуждение, которое относится к изменяющимся значениям внешних координат.

[56] См. гл. IX, с. 435, а также эту главу, с. 440.

Глава XI
ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПО ФАЗАМ [27]

В последующих теоремах предполагается, как обычно, что системы, образующие ансамбль, тождественны по природе и имеют одинаковые значения внешних координат, которые здесь считаются постоянными.

Теорема I. Если ансамбль систем распределен по фазам таким образом, что показатель вероятности является функцией энергии, то среднее значение показателя меньше, чем при любом другом распределении, для которого распределение по энергиям такое же.

Обозначим через η показатель вероятности, являющийся функцией энергии, и через $\eta + \Delta\eta$ — произвольный показатель, дающий такое же распределение по энергиям. Следует доказать, что

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} (\eta + \Delta\eta)\, e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \ldots dq_n > \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} \eta e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{419}$$

где η — функция энергии, а $\Delta\eta$ — функция фазы, подчиненные условию

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \ldots dq_n = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} e^{\eta} dp_1 \ldots dq_n = 1 \tag{420}$$

и условию

$$\underset{\varepsilon=\varepsilon'}{\overset{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'}{\int \ldots \int}} e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \ldots dq_n = \underset{\varepsilon=\varepsilon'}{\overset{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'}{\int \ldots \int}} e^{\eta} dp_1 \ldots dq_n, \tag{421}$$

которое справедливо при любом значении энергии ε'. Уравнение (420) выражает общее требование, которому должны удовлетворять η и $\eta + \Delta\eta$, чтобы быть показателями какого-либо распределения, а уравнение (421) означает, что оба показателя приводят к одинаковому распределению по энергиям.

Поскольку η — функция от энергии, которая в пределах интегрирования (421) может рассматриваться как постоянная, подынтегральные выражения обеих частей этого равенства можно умножить на η, что дает

$$\underset{\varepsilon=\varepsilon'}{\overset{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'}{\int \ldots \int}} \eta e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \ldots dq_n = \underset{\varepsilon=\varepsilon'}{\overset{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'}{\int \ldots \int}} \eta e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n.$$

Поскольку в указанном интервале значений это равенство справедливо при любом ε', оно останется справедливым, если распространить интегрирование на все значения фаз. Поэтому мы можем сократить подобные члены в (419), что дает

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} \Delta\eta e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \ldots dq_n > 0. \tag{422}$$

Однако в силу (420) это эквивалентно неравенству

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int (\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta}) e^{\eta} dp_1 \ldots dq_n > 0. \tag{423}$$

Далее, функция $\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta}$ является убывающей функцией $\Delta\eta$ для отрицательных значений $\Delta\eta$ и возрастающей функцией $\Delta\eta$ для положительных значений $\Delta\eta$. При $\Delta\eta = 0$ она обращается в нуль. Следовательно, она не может принимать отрицательных значений и может иметь нулевое значение только при $\Delta\eta = 0$. Итак, неравенство (423) справедливо, если только $\Delta\eta$ не обращается в нуль для всех фаз. Таким образом, теорема доказана.

Теорема II. Если ансамбль систем распределен по фазам канонически, то средний показатель вероятности меньше, чем при любом другом распределении с такой же средней энергией.

Пусть для канонического распределения показатель вероятности равен $(\psi - \varepsilon)/\Theta$, а для любого другого, имеющего ту же среднюю энергию, пусть показатель равен $(\psi - \varepsilon)/\Theta + \Delta\eta$, где $\Delta\eta$ — произвольная функция фазы, подчиненная лишь ограничению, содержащемуся в самом определении показателя,

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n = 1, \tag{424}$$

и ограничению, налагаемому постоянством средней энергии,

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \varepsilon e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \varepsilon e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n. \tag{425}$$

Следует доказать, что

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \left(\frac{\psi}{\Theta} - \frac{\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n >$$

$$> \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \left(\frac{\psi}{\Theta} - \frac{\varepsilon}{\Theta}\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n. \tag{426}$$

Теперь заметим, что в силу условия (424) можно сократить постоянные члены ψ/Θ в круглых скобках в обеих частях (426), а в силу условия (425) можно сократить члены ε/Θ. Таким образом, доказываемое неравенство приводится к виду

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \Delta\eta e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n > 0,$$

что в силу (424) можно записать в виде

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int (\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta}) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n > 0. \tag{427}$$

Справедливость неравенства в этой форме очевидна по тем же соображениям, которые были высказаны при доказательстве (423).

Теорема III. Если Θ — произвольная положительная постоянная, то среднее значение выражения $\eta + \varepsilon/\Theta$ (где η, как обычно, показатель вероятности, а ε — энергия) в ансамбле, распределенном канонически с модулем Θ, меньше, чем при любом другом распределении.

В соответствии с нашим обычным обозначением запишем показатель вероятности канонического ансамбля в виде $(\psi - \varepsilon)/\Theta$. Пусть другое распределение имеет показатель $(\psi - \varepsilon)/\Theta + \Delta\eta$.

В каноническом ансамбле $\eta + \varepsilon/\Theta$ имеет постоянное значение, равное ψ/Θ; в другом ансамбле эта величина равна $\psi/\Theta + \Delta\eta$. Следовательно, доказываемое неравенство можно записать в виде

$$\frac{\psi}{\Theta} < \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \left(\frac{\psi}{\Theta} + \Delta\eta\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n, \tag{428}$$

причем

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n = 1. \tag{429}$$

Вследствие этого условия, а также поскольку величина ψ/Θ является постоянной, неравенство сводится к

$$0 < \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \Delta\eta e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n, \tag{430}$$

и доказательство может быть завершено так же, как и в случае теоремы II.

Если бы в доказанных теоремах мы заменили энергию на любую другую функцию фазы, то эти теоремы *mutatis mutandis* [57] остались бы справедливыми. Теоремы в том виде, в котором они сформулированы, заслуживают особого внимания в связи с исключительной ролью энергии, рассматриваемой как функция фазы. Если рассматриваемый случай таков, что важными свойствами, связанными со статистическим равновесием, обладают другие функции фазы (например, те, которые описаны в главе IV [58]), то могут оказаться полезными следующие три теоремы, являющиеся обобщениями предыдущих. Поскольку принципы, на которых они основаны, ничем не отличаются от изложенных выше, достаточно сформулировать их без доказательства.

Теорема IV. Если ансамбль систем распределен по фазам таким образом, что показатель вероятности является произвольной функцией, зависящей от F_1, F_2 . . . (этими буквами обозначены некоторые функции фазы), то среднее значение показателя меньше, чем при любом другом распределении по фазам, которому отвечает такое же распределение по F_1, F_2, . . .

Теорема V. Если ансамбль систем распределен по фазам таким образом, что показатель вероятности является линейной функцией F_1, F_2, . . . (этими

---

[57] Mutatis mutandis (*лат.*) — с необходимыми изменениями.— *Примеч. перев.*
[58] См. с. 379—380.

буквами обозначены некоторые функции фазы), то среднее значение показателя меньше, чем при любом другом распределении, при котором функции F_1, F_2, ... имеют те же средние значения.

Теорема VI. Среднее значение выражения $\eta + F$ (где η, как обычно, показатель вероятности, а F — произвольная функция фазы) в ансамбле, распределенном таким образом, что $\eta + F$ имеет постоянное значение, меньше, чем при любом другом распределении.

Теорема VII. Пусть некоторая система, различные фазы которой образуют ансамбль, состоит из двух подсистем. Если рассмотреть средний показатель вероятности всей системы, а также средние показатели каждой из подсистем, взятых по отдельности, то сумма средних показателей подсистем будет или меньше среднего показателя всей системы, или равна ему, но никогда не будет превосходить его. Предельный случай равенства возможен в том и только том случае, когда распределение по фазам каждой из подсистем не зависит от распределения другой.

Пусть $q_1, \ldots, q_n$, $p_1, \ldots, p_n$ — координаты и импульсы всей системы, причем $q_1, \ldots, q_m$, $p_1, \ldots, p_m$ относятся к первой подсистеме, а $q_{m+1}, \ldots, q_n$, $p_{m+1}, \ldots, p_n$ — ко второй. Если обозначить через η показатель вероятности всей системы, то вероятность того, что фаза произвольной системы заключена в произвольно заданных пределах, выражается интегралом

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{431}$$

взятым в этих пределах. Если положить

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_{m+1} \ldots dp_n\, dq_{m+1} \ldots dq_n = e^{\eta_1}, \tag{432}$$

где интегрирование производится по всем значениям фаз второй подсистемы, и

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_1 \ldots dp_m\, dq_1 \ldots dq_m = e^{\eta_2}, \tag{433}$$

где интегрирование производится по всем значениям фаз первой подсистемы, то интеграл (431) приведется к виду

$$\int \ldots \int e^{\eta_1}\, dp_1 \ldots dp_m\, dq_1 \ldots dq_m \tag{434}$$

при условии, что пределы интегрирования можно выразить через координаты и импульсы первой подсистемы. В том случае, если пределы интегрирования можно выразить через координаты и импульсы второй подсистемы, этот интеграл будет иметь вид

$$\int \ldots \int e^{\eta_2}\, dp_{m+1}\, dp_n\, dq_{m+1} \ldots dq_n. \tag{435}$$

Очевидно, что η_1 и η_2 являются показателями вероятностей двух подсистем, рассматриваемых порознь.

Основное утверждение, подлежащее доказательству, можно записать в виде

$$\int \ldots \int \eta_1 e^{\eta_1}\, dp_1 \ldots dq_m + \int \ldots \int \eta_2 e^{\eta_2}\, dp_{m+1} \ldots dq_n \leqslant \int \ldots \int \eta e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{436}$$

где первый интеграл берется по всем фазам первой подсистемы, второй — по всем фазам второй подсистемы и последний — по всем фазам исходной системы. Далее, имеем

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n = 1, \tag{437}$$

$$\int \ldots \int e^{\eta_1}\, dp_1 \ldots dq_m = 1 \tag{438}$$

и

$$\int \ldots \int e^{\eta_2}\, dp_{m+1} \ldots dq_n = 1, \tag{439}$$

где в каждом случае интегрирование производится по всем значениям фаз, к которым относятся переменные. Два последних уравнения, которые очевидны и сами по себе, можно вывести из первого при помощи интегрирования по части переменных.

Из определений η_1 и η_2 следует, что (436) можно записать в виде

$$\int \ldots \int \eta_1 e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n + \int \ldots \int \eta_2 e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n \leqslant \int \ldots \int \eta e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{440}$$

или

$$\int \ldots \int (\eta - \eta_1 - \eta_2)\, e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n \geqslant 0,$$

где интеграл берется по всем значениям фаз. Прибавляя к этому неравенству уравнение

$$\int \ldots \int e^{\eta_1 + \eta_2}\, dp_1 \ldots dq_n = 1, \tag{441}$$

которое получается умножением (438) на (439), и вычитая из него (437), получаем, что доказываемое утверждение принимает вид

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int [(\eta - \eta_1 - \eta_2)\, e^{\eta} + e^{\eta_1 + \eta_2} - e^{\eta}]\, dp_1 \ldots dq_n \geqslant 0. \tag{442}$$

Пусть

$$u = \eta - \eta_1 - \eta_2. \tag{443}$$

Тогда основное утверждение, подлежащее доказательству, можно выразить в виде

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int (ue^{u} + 1 - e^{u})\, e^{\eta_1 + \eta_2}\, dp_1 \ldots dq_n \geqslant 0. \tag{444}$$

Но это неравенство, очевидно, справедливо, ибо выражение, стоящее в круглых скобках, не может принимать отрицательных значений [59]. Более того, знак равенства можно поставить лишь тогда, когда для всех значений фаз величина, стоящая в круглых скобках, обращается в нуль, т. е. когда для всех фаз $u = 0$. Это означает, что для всех фаз $\eta = \eta_1 + \eta_2$; последнее ра-

[59] См. теорему I, где это доказано для аналогичного выражения.

венство является аналитически выражением того факта, что распределения по фазам обеих подсистем взаимно независимы.

Теорема VIII. Пусть два или более ансамбля систем, одинаковых по природе, могут иметь различные распределения по фазам, и пусть они объединены в один ансамбль, так что плотность вероятности результирующего ансамбля является линейной функцией плотностей вероятностей исходных ансамблей. Тогда средний показатель вероятности результирующего ансамбля не может быть больше, чем такая же линейная функция средних показателей исходных ансамблей. Он может быть равен ей только тогда, когда исходные ансамбли распределены по фазам одинаково.

Пусть P_1, P_2 — плотности вероятностей исходных ансамблей, и P — плотность вероятности ансамбля, образованного их объединением; пусть величины N_1, $N_2, \ldots$, определяют число систем в каждом из исходных ансамблей. Очевидно,

$$P = c_1P_1 + c_2P_2 + \ldots = \Sigma\,(c_1P_1), \tag{445}$$

где

$$c_1 = \frac{N_1}{\sum N_1}, \qquad c_2 = \frac{N_2}{\sum N_2}, \ldots \tag{446}$$

Основное утверждение, подлежащее доказательству, имеет вид

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\ldots\int}} P\ln P\,dp_1\ldots dq_n \leqslant \sum\left[c_1 \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\ldots\int}} P_1\ln P_1\,dp_1\ldots dq_n\right], \tag{447}$$

или

$$\underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int\ldots\int}} \left[\sum c_1P_1\ln P_1 - P\ln P\right] dp_1\ldots dq_n \geqslant 0. \tag{448}$$

Если положить

$$Q_1 = P_1\ln P_1 - P_1\ln P - P_1 + P,$$

то Q_1 всегда будет положительным, за исключением случая $P_1 = P$, когда Q_1 обращается в нуль. Чтобы доказать это, будем рассматривать P_1 и P как некоторые положительные величины. Тогда

$$(\partial Q_1/\partial P_1)_P = \ln P_1 - \ln P,$$

$$(\partial^2 Q_1/\partial P_1^2)_P = \frac{1}{P_1}.$$

Поскольку Q_1 и $\partial Q_1/\partial P_1$ при $P_1 = P$ обращаются в нуль, а вторая производная всегда положительна, Q_1 должно быть положительным всюду, за исключением точки $P_1 = P$. Следовательно, если $Q_2, \ldots$, определены аналогичным образом, то

$$\sum\,(c_1Q_1) \geqslant 0. \tag{449}$$

Поскольку

$$\sum\,(c_1P_1) = P$$

и

$$\sum c_1 = 1,$$

то

$$\sum (c_1 Q_1) = \sum (c_1 P_1 \ln P_1) - P \ln P \geqslant 0. \tag{450}$$

Это доказывает (448) и означает, что равенство будет иметь место тогда и только тогда, когда для всех значений фаз

$$P_1 = P,\ P_2 = P, \ldots,$$

т. е. когда распределения исходных ансамблей по фазам совпадают друг с другом.

Теорема IX. Равномерное распределение данного числа систем в заданных фазовых пределах приводит к меньшему значению среднего показателя вероятности фазы, чем любое другое распределение.

Пусть η — постоянный показатель вероятности равномерного распределения, а $\eta + \Delta\eta$ — показатель какого-либо другого распределения. Поскольку для обоих распределений число систем в заданных фазовых пределах одинаково, имеем

$$\int \ldots \int e^{\eta+\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n = \int \ldots \int e^{\eta} dp_n \ldots dq_n, \tag{451}$$

причем здесь и далее интегралы берутся в заданных фазовых пределах. Доказываемое утверждение можно записать в виде

$$\int \ldots \int (\eta + \Delta\eta) e^{\eta+\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n > \int \ldots \int \eta e^{\eta} dp_1 \ldots dq_n, \tag{452}$$

или, поскольку η постоянно,

$$\int \ldots \int (\eta + \Delta\eta) e^{\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n > \int \ldots \int \eta\, dp_1 \ldots dq_n. \tag{453}$$

Кроме того, можно сократить обе части (451) на постоянный множитель e^{η} и умножить их на постоянную $\eta + 1$, что дает

$$\int \ldots \int (\eta + 1) e^{\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n = \int \ldots \int (\eta + 1)\, dp_1 \ldots dq_n.$$

Вычитание этого уравнения из доказываемого неравенства не изменяет последнего; следовательно, мы можем записать его в виде

$$\int \ldots \int (\Delta\eta - 1) e^{\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n > -\int \ldots \int dp_1 \ldots dq_n,$$

или

$$\int \ldots \int (\Delta\eta e^{\Delta\eta} - e^{\Delta\eta} + 1)\, dp_1 \ldots dq_n > 0. \tag{454}$$

Так как выражение в круглых скобках всегда положительно (кроме случая $\Delta\eta = 0$, когда оно обращается в нуль), интеграл будет положительным, если только для всех значений фаз из заданных пределов $\Delta\eta$ не обращается в нуль, что привело бы к исчезновению различия обоих распределений. Следовательно, теорема доказана.

Глава XII

О ДВИЖЕНИИ СИСТЕМ И АНСАМБЛЕЙ СИСТЕМ В ТЕЧЕНИЕ БОЛЬШИХ ПРОМЕЖУТКОВ ВРЕМЕНИ

По отношению к любому случаю динамического движения сам собой возникает важный вопрос: будет ли рассматриваемая система с течением времени возвращаться к своей первоначальной фазе или, если она не возвращается к этой фазе в точности, будет ли она возвращаться к ней с любой требуемой степенью точности по прошествии достаточно большого промежутка времени? Чтобы иметь возможность дать хотя бы частичный ответ на подобные вопросы, мы должны располагать некоторыми сведениями о динамической природе рассматриваемой системы. Для справедливости формулируемой ниже теоремы необходимо сделать лишь одно предположение, которое, как уже было установлено, необходимо для существования канонического распределения.

Если представить себе ансамбль идентичных систем, распределенных с постоянной плотностью в произвольном конечном фазовом объеме, то число систем, покидающих этот фазовый объем и не возвращающихся в него с течением времени, меньше любой конечной доли их полного числа; *предполагается*, что для рассматриваемых систем полный фазовый объем, заключенный между двумя граничными значениями энергии, является конечным, причем эти граничные значения должны быть соответственно меньше и больше всех значений энергии, отвечающих исходному фазовому объему.

Чтобы доказать эту теорему, заметим, что в момент времени, который мы называем начальным, рассматриваемые системы занимают данный фазовый объем. Очевидно, что некоторые системы должны немедленно покинуть этот объем, если только не считается, что все они остаются в этом объеме навсегда.

Множество тех систем, которые покидают рассматриваемый объем в начальный момент времени, мы назовем *фронтом* ансамбля. Удобно говорить об этом фронте, что он *порождает* фазовый объем, через который проходит с течением времени, точно так же, как в геометрии говорят о поверхности, что ею порождается объем, сквозь который она движется. За равные промежутки времени фронт порождает равные фазовые объемы. Это прямое следствие *принципа сохранения фазового объема*, если только мы не предпочтем рассматривать его как несколько измененное выражение этого принципа. В самом деле, пусть за два равных коротких промежутка времени порождаются объемы A и B. (Промежутки выбираются короткими только для того, чтобы избежать усложнений в формулировке или интерпретации названного принципа, которые могли бы возникнуть, если один и тот же фазовый объем порождался бы более одного раза в течение рассматриваемого промежутка времени.) Если теперь представить себе, что в данный момент времени системы распределены в объеме A, то, очевидно, через некоторое время эти же системы будут занимать объем B, равный A в силу упомянутого принципа. Следовательно, за равные времена фронт ансамбля последовательно порождает равные объемы. Но все эти объемы заключены в некотором конечном объеме, а именно в том, который ограничен предельными значениями энергии. Следовательно, рано или поздно фронт должен породить фазы, уже прежде порожденные им. Такое вторичное порождение тех же самых фаз должно

начинаться с исходных фаз. Поэтому хотя бы часть фронта должна вернуться к первоначальному фазовому объему. Сказанное, разумеется, относится и к тем системам ансамбля, которые следуют за этой частью фронта и проходят через те же самые фазы в более поздние моменты времени.

Остается выяснить, насколько велика доля тех систем ансамбля, которые будут возвращаться в исходный фазовый объем. Оказывается, в заданном объеме не существует такой области, все системы которой покидают ее и не возвращаются обратно. В самом деле, для любой области, как и для всего объема, можно доказать, что по крайней мере некоторая часть систем, покинувших ее, возвратится назад.

Мы можем разбить данный фазовый объем на области следующим образом. В исходном объеме могут существовать такие области, что системы, находящиеся в них, никогда не будут выходить за их пределы. В действительности из таких областей может состоять весь данный объем. Однако если данный объем весьма мал, то, вообще говоря, таких областей не существует. Могут существовать области, все системы которых покидают их, а затем возвращаются обратно. Весь данный объем состоит из областей двух указанных типов. Это не исключает возможности существования таких фаз на границах подобных областей, что системы, начинающие свое движение с этими значениями фаз, покидают рассматриваемый объем и не возвращаются обратно. Но поскольку мы предположили, что ансамбль систем распределен с постоянной фазовой плотностью, подобные системы не могут составлять никакой конечной доли от полного числа систем.

Указанные различия можно проиллюстрировать на очень простом примере. Если рассмотреть движение твердого тела, одна точка которого неподвижна и на которое не действуют никакие силы, то существуют три типа движения: 1) периодическое движение; 2) система никогда не возвращается к своей первоначальной фазе, но подходит бесконечно близко к ней; 3) система никогда не возвращается ни точно, ни приближенно к своей первоначальной фазе. Однако, какой бы сколь угодно малый фазовый объем мы ни взяли, любая система, покидающая его, вернется обратно. Исключением является случай, названный Пуансо «сингулярным» [28], в котором движение тела сводится к вращению вокруг некоторой оси, лежащей в одной из двух плоскостей, жестко связанных с телом. Однако совокупность всех подобных фаз не образует никакого истинного *фазового объема*, по крайней мере в том смысле, в каком мы определили и использовали это понятие [60].

---

[60] Ансамбль систем, распределенный по фазам, является менее простым и элементарным понятием, чем одна система. Тем не менее, рассматривая вместо одиночных систем соответствующие им ансамбли, мы можем избежать неудобств, возникающих при рассмотрении исключений, связанных с частными случаями интегралов уравнений движения, так как эти случаи попросту выпадают, когда предметом изучения вместо одиночной системы является ансамбль. В особенности это справедливо, если ансамбль распределен по фазовому объему так же, как и в случае распределения, названного каноническим. В меньшей степени это относится к микроканоническому ансамблю, который не занимает никакого (конечного) фазового объема (в том смысле, в каком мы использовали этот термин). Впрочем, удобно рассматривать микроканонический ансамбль как предельный случай ансамблей, занимающих истинный фазовый объем, так как при этом достигается определенная математическая простота, присущая теории таких ансамблей.

Аналогичным образом можно доказать, что те системы канонического ансамбля, которые в данный момент времени занимают любой конечный фазовый объем и затем покидают его, будут, вообще говоря, возвращаться обратно. Число исключений, т. е. число тех систем, которые выходят из фазового объема и не возвращаются в него, будет меньше любой конечной доли их полного числа. Иными словами, вероятность того, что система, случайно выбранная из тех систем канонического ансамбля, которые находятся в любом заданном фазовом объеме, покидает этот объем и не возвращается обратно, равна нулю.

Аналогичную теорему можно сформулировать и для микроканонического ансамбля. Рассмотрим относительную долю тех систем этого ансамбля, которые заключены в произвольно заданных фазовых пределах. Обозначим ее через F. Очевидно, она постоянна во времени, ибо ансамбль находится в статистическом равновесии. Вообще говоря, в этих фазовых пределах не будут содержаться одни и те же системы, так как в течение каждого из единичных промежутков времени некоторые из них покидают объем, а другие системы в равном количестве входят в него. Некоторые системы могут выйти из фазового объема и никогда не вернуться обратно. Однако число систем, которые за сколь угодно большой промежуток времени не возвращаются обратно, будет меньше любой конечной доли числа систем, находящихся в рассматриваемом фазовом объеме в данный момент времени. Чтобы доказать это, предположим противное. Пусть f — значение указанной доли в момент времени T. Тогда в этот момент отношение числа тех систем, которые никогда не возвращаются обратно, к полному числу систем в ансамбле, будет равно fF, а за времена, превышающие $T/(fF)$, число невозвращающихся систем превзойдет полное число систем в ансамбле. Следовательно, теорема доказана [29].

Это доказательство применимо и в рассмотренных выше случаях, причем оно проще того, которое было дано выше. Его можно применить и к любому другому состоянию истинного статистического равновесия. Под истинным состоянием статистического равновесия подразумевается такое состояние, которое можно описать, задавая значение вероятности того, что произвольная система ансамбля находится в произвольно заданных фазовых пределах [61].

[61] Ансамбль, системами которого являются материальные точки, способные двигаться по окружностям, расположенным в вертикальной плоскости, с энергией, в точности необходимой для достижения наивысших точек, не может служить примером ансамбля, находящегося в состоянии истинного статистического равновесия. При любом другом значении энергии, отличном от упомянутого критического, состояние статистического равновесия этого ансамбля можно описывать различными способами, однако ни один из них неприменим при критическом значении энергии. Если бы, например, о распределении ансамбля мы сказали, что вероятность того, что некоторая система находится на любом участке окружности, пропорциональна времени, проводимому ею на этом участке, причем движения в обоих направлениях равновероятны, то мы бы полностью определили распределение при статистическом равновесии для всех значений энергии, кроме критического. При критическом значении энергии все рассматриваемые вероятности обращаются в нуль, если только наивысшая точка не лежит внутри рассматриваемых участков окружности (в этом случае вероятность равна единице) или не совпадает с одной из их границ (в этом случае вероятность не определена). Ср. с примеч. на с. 440.

Еще более простым примером является равномерное движение материальной точки по прямой. В этом случае статистическое равновесие невозможно ни при каком значе-

Рассмотрим теперь вопрос о том, стремится ли ансамбль изолированных систем перейти с тече ием времени в состояние статистического равновесия.

Существуют определенные функции, зависящие от фазы, которые не изменяются с течением времени. Распределение ансамбля по значениям этих функций с необходимостью является неизменным, т. е. число систем, заключенных в любых пределах, которые можно выразить через эти функции, не может изменяться с течением времени. Распределение по фазам, которое, не нарушая этого условия, приводит к наименьшему значению среднего показателя вероятности фазы $\overline{\eta}$, является единственным, и его показатель зависит от упоминавшихся функций [62]. Следовательно, это распределение неизменно во времени [63] и является единственным неизменным распределением, которое инвариантно относительно вариаций постоянных во времени функций фазы.

Поэтому может показаться, что мы нашли бы некоторую меру отклонения ансамбля от статистического равновесия, приняв за нее избыточное значение среднего показателя над его минимальным значением, которое удовлетворяет условию инвариантности распределения относительно вариаций постоянных во времени функций фазы. Однако мы видели, что для каждой системы ансамбля показатель вероятности постоянен во времени. Следовательно, постоянен и средний показатель, и при помощи этого метода мы не находим никакого приближения к статистическому равновесию с течением времени.

И же все мы должны проявить в этом вопросе бо́льшую осмотрительность. Одна функция может бесконечно близко приближаться к другой, и тем не менее некоторая величина, определяемая первой функцией, не будет приближаться к соответствующей величине, определяемой второй функцией. Линия, соединяющая две точки, может неограниченно приближаться к прямой, проходящей через них, в то время как ее длина остается постоянной. Можно установить тесную аналогию между рассматриваемым здесь случаем и явле-

---

нии энергии, а каноническое распределение, так же как и микроканоническое, не существует.

Эти примеры приведены здесь, чтобы подчеркнуть необходимость осторожного применения сформулированной выше теоремы в отношении вопроса о том, должны ли мы ограничиваться только состояниями истинного статистического равновесия.

Другой вопрос, в котором следует проявлять осторожность, состоит в том, что часть ансамбля, для которой доказывается теорема о возвратах, должна полностью определяться заданием границ, в которых она находится, а не каким-либо условием вроде требования, что та или иная функция фазы имеет заданное значение. Это необходимо для того, чтобы рассматриваемая часть ансамбля действительно составляла конечную часть целого ансамбля. Например, если мы имеем канонический ансамбль, состоящий из материальных точек, находящихся на вертикальных окружностях, то теорему о возвратах можно применить к любой части ансамбля, образованной системами, находящимися на заданном участке окружности. Однако эту теорему далеко не всегда можно применить к части ансамбля, образованной системами, расположенными на заданном участке окружности и обладающими определенной энергией. В том случае, если энергия принимает упоминавшееся выше критическое значение, выводы этой теоремы будут находиться в прямом противоречии с истиной.

[62] См. гл. XI, теорему IV.

[63] См. начало гл. IV.

нием перемешивания в несжимаемой жидкости [64]. Поведение жидкости в пространстве $2n$ измерений будет математически эквивалентно поведению ансамбля систем с n степенями свободы; однако аналогия является полной и в обычном пространстве. Представим себе жидкость, содержащую некоторое количество красителя, присутствие которого не изменяет ее гидродинамических свойств. Состояние, в котором плотность красителя постоянна, т. е. состояние полного перемешивания (которое является разновидностью состояний равновесия в том смысле, что распределение красителя в пространстве не изменяется при внутренних течениях в жидкости), характеризуется минимальным значением среднего квадрата плотности красителя. Предположим, однако, что краситель распределен с переменной плотностью. Если сообщить жидкости любое движение, подчиненное лишь гидродинамическому закону несжимаемости, то, будь это стационарный или зависящий от времени поток, плотность красителя в любой определенной точке жидкости будет оставаться неизменной и, следовательно, будет неизменным и средний квадрат этой плотности. Тем не менее нет факта, более привычного для нас, чем тот, что перемешивание стремится привести жидкость в состояние однородной смеси, или, что то же, в состояние с постоянными плотностями ее компонентов, которое характеризуется минимальными значениями средних квадратов самих плотностей. Вполне справедливо, что в реальном физическом эксперименте достижение этого состояния ускоряется процессом диффузии; тем не менее очевидно, что результат не зависит от наличия этого процесса.

Корни этого противоречия следует искать в самом определении *плотности* красителя и в процедуре, посредством которой вычисляется эта величина. Она является пределом отношения количества красителя, содержащегося в некотором пространственном элементе объема, к величине этого объема. Если теперь после некоторого перемешивания мы бы выбрали в качестве элементов объема области пространства, занятые теми частями жидкости, которые первоначально занимали любую исходную систему элементов объема, то вычисленные таким образом плотности красителя совпали бы с начальными плотностями, определенными относительно исходной системы элементов объема. Более того, если после любого перемешивания конечной длительности мы выбрали бы элементы объема любой обычной формы, но достаточно малые, то средние квадраты плотности красителя, определенные посредством таких элементов объема, совпали бы с любой требуемой точностью с их значениями до перемешивания. Однако если выбрать любые пространственные элементы с фиксированными положениями и размерами, то можно совершать перемешивание столь долго, что плотности красителя, вычисленные относительно этих фиксированных элементов, будут приближаться к постоянному пределу, т. е. к пределу, соответствующему полному перемешиванию [30].

Рассматриваемый случай относится, очевидно, к числу тех, в которых предел предела имеет различные значения в зависимости от порядка, в котором вычисляются пределы. Если элементы объема считаются постоянными,

---

64 Под жидкостью здесь подразумевается непрерывная среда, изучаемая в теоретической гидродинамике, а не субстанция с молекулярной структурой и молекулярным движением реальных жидкостей.

а перемешивание длится бесконечно долго, то получается постоянная плотность, причем результат не зависит от того, сколь малыми выбраны элементы объема; однако если считается, что перемешивание происходит в течение конечного промежутка времени, а элементы объема уменьшаются неограниченно, то мы получаем точно такое же распределение плотности, как и до перемешивания, причем результат не зависит от того, сколь долго продолжается перемешивание. Вопрос в значительной мере сводится к выбору определения и терминологии. Можно было бы, пожалуй, сказать, что перемешивание конечной длительности не изменяет среднего квадрата плотности красителя, а перемешивание бесконечной длительности создает состояние, в котором средний квадрат плотности принимает наименьшее значение, и плотность становится постоянной. С определенностью можно утверждать, что путем перемешивания можно добиться практически постоянной плотности окрашенной компоненты. Велик или мал будет необходимый для этого промежуток времени, зависит от типа движения, в которое приведена жидкость, и от чувствительности используемого метода вычисления плотности.

Все это может стать значительно яснее, если мы рассмотрим один специальный случай движения жидкости. Представим себе цилиндрическую массу жидкости, один сектор которой, равный 90°, черного цвета, а остальная часть — белого. Пусть эта масса движется, вращаясь вокруг оси цилиндра с угловой скоростью, зависящей от расстояния до оси. С течением времени черная и белая части будут вытягиваться в тонкие ленты, закручивающиеся спирально вокруг оси. Толщина этих лент будет неограниченно уменьшаться, и, следовательно, жидкость будет стремиться к состоянию полного перемешивания черной и белой частей. Иными словами, в произвольно заданном элементе пространства отношение черного и белого компонента будет приближаться к $^1/_3$. И, тем не менее, по прошествии любого конечного промежутка времени весь объем можно разделить на две части, одна из которых будет состоять только из белой жидкости, а другая — только из черной. Если начальное распределение красителя вместо того, чтобы иметь постоянную плотность в любом из сечений цилиндра, было бы представлено произвольной функцией цилиндрических координат r, θ и z, то влияние рассматриваемого движения, продолжающегося бесконечно долго, состояло бы в приближении к состоянию, в котором плотность зависит только от r и z. В этом предельном состоянии средний квадрат плотности будет меньше, чем в начальном состоянии, в котором, по предположению, плотность зависела от θ, хотя в конце любого конечного промежутка времени средний квадрат плотности будет таким же, как и в его начале.

Если мы сосредоточим внимание на движении, происходящем в одной из плоскостей, перпендикулярных оси цилиндра, то увидим нечто, почти тождественное с графическим изображением изменений фазового распределения ансамбля систем с одной степенью свободы, в котором движение периодично, а период изменяется в зависимости от энергии, как в случае маятника, качающегося по дуге окружности. Если координаты и импульсы систем представить прямоугольными координатами на графике, то точки графика, изображающие изменяющиеся фазы движущихся систем, будут двигаться по замкнутым кривым постоянной энергии, охватывающим начало координат.

Это движение таково, что площади, ограниченные точками, представляющими движущиеся системы, постоянны во времени. Единственное различие между движением жидкости и движением точек на графике состоит в том, что в первом случае траектории являются окружностями, а во втором более или менее отличаются от этой формы.

Если энергия пропорциональна $p^2 + q^2$, то кривые постоянной энергии являются окружностями, а период не зависит от энергии. Следовательно, в этом случае нет стремления к состоянию статистического равновесия. Представляющие точки вращаются вокруг начала координат, не изменяя формы своих траекторий. Это соответствует такому движению жидкости, при котором она вращается с постоянной угловой скоростью наподобие твердого тела [[31]].

Рассмотренная аналогия между движением ансамбля систем в фазовом объеме, стационарным течением несжимаемой жидкости и графическим изображением движения систем с одной степенью свободы, аппелирующая к нашей геометрической интуиции, по всей видимости, вполне достаточна для того, чтобы показать, каким образом сохранение фазовой плотности, требующее неизменности среднего значения показателя вероятности фазы, оказывается совместимым с приближением к предельному состоянию, при котором это среднее значение имеет наименьшую величину. По-видимому, из рассуждений, подобных представленным выше, можно беспристрастно прийти к заключению, что приближение к предельному состоянию статистического равновесия, если начальное состояние не является таковым, представляет собой общий закон. Однако этот вопрос столь важен, что представляется желательным провести его дальнейшее исследование.

Предположим, что весь фазовый объем системы рассматриваемого типа разделен на равные элементы DV, которые весьма малы, но все же конечны. Представим себе, что распределение ансамбля систем в исходном объеме определяется показателем вероятности η, являющимся произвольной функцией фазы, на которую наложено единственное ограничение, выраженное уравнением (46) главы I. Будем считать элементы DV столь малыми, что, вообще говоря, в начальный момент времени в пределах каждого из них можно рассматривать величину η как постоянную. Пусть траектория системы определена как последовательность фаз, через которые она проходит с течением времени.

В начальный момент времени t' некоторая система находится в элементе объема DV'. Позднее, в момент t'', та же система находится в элементе DV''. Другие системы, которые первоначально были в DV'', в момент t'' окажутся в DV'', хотя, вероятно, и не все. Системы, находившиеся первоначально в DV', в момент времени t'' будут занимать точно такой же фазовый объем, как и вначале. Однако скорее всего они будут распределены по очень большому числу элементов DV, на которые разделен весь фазовый объем. Если это не так, то, вообще говоря, можно рассмотреть больший промежуток времени, по истечении которого это условие удовлетворяется. Для частных законов движения будут иметься исключения, но мы ограничиваемся рассмотрением случая, который вполне можно назвать общим. Лишь очень малая часть систем, первоначально находившихся в DV', окажется в DV'' в момент t'',

а системы, находящиеся к этому моменту в DV'', первоначально были распределены по очень большому числу элементов DV.

Величиной, существенной для наших целей, является значение η — показателя вероятности фазы — в элементе DV'' в момент времени t'. В той части объема DV', которая занята системами, находившимися в момент t' в DV', днaчение η будет таким же, как и в DV' в момент t'; обозначим его через η'. Можно предположить, что в тех частях объема DV'', которые заняты системами, находившимися в момент t' в элементах, чрезвычайно близких к DV', значение η будет лишь незначительно отличаться от η'. Этого нельзя предположить относительно тех частей DV'', которые заняты системами, находившимися в момент t' в элементах, удаленных от DV'. Поэтому нам желательно получить некоторое представление о виде фазового объема, занятого при t' системами, которые при t'' будут занимать DV''. Аналитически эта задача тождественна отысканию объема, занятого в момент t'' системами, которые при t' занимали DV'. Но системы в DV'', лежащие на той же самой *траектории*, что и первоначально рассмотренная система, очевидно, достигли DV'' примерно за то же самое время и должны были покинуть DV' примерно в то же время. Следовательно, в момент t' они находились в объеме DV' или вблизи него, и, значит, в качестве значения η для этих систем можно взять η'. По сути дела, то же самое относится и к тем системам в DV'', которые лежат на траекториях, весьма близких к рассмотренной выше. Однако по отношению к траекториям, проходящим через DV' и DV'', но расположенным не столь близко к первой траектории, нельзя предположить, что время, требуемое для перехода из DV' в DV'', будет почти таким же, как и для первой траектории. Разность этих времен может оказаться малой по сравнению с $t''-t'$, однако, поскольку этот интервал можно выбрать сколь угодно большим, возможные значения разности времен, необходимых для движения по различным траекториям, не ограничены. Если рассматривается случай статистического равновесия, то значение η будет постоянным на каждой траектории, и если все траектории, проходящие через DV'', проходят также через объем DV' (или вблизи него), то значения η в DV'' будут лишь незначительно отличаться от η'. Если, однако, рассматриваемое состояние не является статистически равновесным, то мы не можем сделать подобного заключения. Единственный вывод, относящийся к положению в момент времени t' фазовых точек тех систем, которые при t'' находятся в DV'', состоит в том, что они расположены приблизительно на одной и той же траектории.

Если мы произведем теперь новую оценку показателя вероятности фазы в момент t'', используя для этой цели элементы DV, т. е. если мы разделим, например, число систем в элементе DV'' на полное число систем и на фазовый объем этого элемента, и возьмем логарифм частного, то получим число, которое будет меньше среднего значения η для систем из DV'', вычисленного на основе распределения по фазам в момент t' [65]. Следовательно, среднее значение η для всего ансамбля систем, соответствующее распределению в момент t'', будет меньше среднего значения, соответствующего распределению в момент t'.

---

[65] См. гл. XI, теорему IX.

Не следует забывать, что существуют исключения из этого общего закона. Эти исключения наблюдаются в тех случаях, когда законы движения таковы, что системы, мало отличающиеся по фазе, всегда будут мало отличаться по фазе.

Следует заметить, что если о среднем значении показателя вероятности ансамбля можно в некотором смысле утверждать, что в один момент времени оно меньше, чем в другой, то отсюда не обязательно вытекает, что большее среднее значение соответствует раннему моменту времени. Пусть в момент t' задано распределение, не являющееся статистически равновесным, и пусть в более ранний момент t'' построено распределение, равное исходному при соответствующих значениях фаз. Если теперь мы будем увеличивать промежуток времени, оставляя значение t' неизменным и придавая t'' все меньшие и меньшие значения, то в общем случае распределение при t'' будет приближаться к некоторому предельному распределению, описывающему статистическое равновесие. Существенным в подобных случаях является различие между данным распределением в данный момент времени и предельным значением этого меняющегося распределения, когда рассматриваемый момент отодвигается в бесконечно удаленное будущее или прошлое[66].

Но, хотя по отношению к математическим построениям различие между предшествующими и последующими событиями и может являться несущественным, по отношению к событиям реального мира дело обстоит совершенно иначе. В тех случаях, когда мы используем ансамбли для вычисления вероятностей событий, происходящих в реальном мире, нельзя забывать о том, что если вероятности последующих событий довольно часто можно определить, зная вероятности предшествующих, то лишь в весьма редких случаях удается определить вероятности предшествующих событий, зная вероятности последующих, ибо лишь чрезвычайно редко можно обоснованно исключить из рассмотрения априорную вероятность предшествующих событий.

Достойно внимания, что случайный выбор системы ансамбля в момент времени, взятый наудачу из множества заданных моментов t', t'', . . ., практически эквивалентен случайному выбору системы из ансамбля, образованного всеми системами исходного ансамбля с фазами, взятыми в момент t', в совокупности с теми же системами с фазами в момент t'' и т. д. По теореме VIII главы XI это дает нам ансамбль, в котором средний показатель вероятности будет меньше, чем в исходном ансамбле, если только распределения исходного ансамбля в моменты времени t', t'' . . . различны. Следовательно, всякая неопределенность момента времени, в который мы производим случайный выбор системы из ансамбля, практически приводит к уменьшению среднего показателя вероятности ансамбля, из которого, по предположению, выбирается система, если только этот ансамбль не находится в статистическом равновесии [[32]].

---

[66] Можно сравнить это с трюизмом из кинематики, согласно которому расстояние между двумя материальными точками, движущимися с постоянными скоростями, в любой конечный момент времени будет меньше, чем при $t = \infty$ или при $t = -\infty$ (за исключением единственного случая, когда их относительная скорость равна нулю).

Глава XIII
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АНСАМБЛЬ СИСТЕМ

В предыдущей главе и в главе I мы рассмотрели те изменения, которые происходят с течением времени в ансамбле изолированных систем. Перейдем теперь к изучению изменений, происходящих в ансамбле систем, подверженном внешним воздействиям. Эти внешние воздействия бывают двух видов: изменение координат, названных нами *внешними*, и влияние других ансамблей систем. Существенное различие двух указанных видов воздействия состоит в том, что тела, к которым относятся внешние координаты, не распределены по фазам, тогда как в случае взаимодействия систем двух ансамблей мы должны считаться с тем, что оба ансамбля распределены по фазам. Для того чтобы определить воздействие, производимое на рассматриваемый ансамбль, мы должны, следовательно, рассмотреть отдельные значения координат, названных внешними, и бесконечное множество значений внутренних координат какого-нибудь другого ансамбля, с которым происходит взаимодействие.

Или, рассматривая этот вопрос с другой точки зрения, можно сказать, что взаимодействие между произвольной системой ансамбля и телами, заданными своими внешними координатами, является взаимодействием между системой, фаза которой определена не полностью, с системой, фаза которой полностью определена; напротив, взаимодействие между двумя произвольными системами, принадлежащими к различным ансамблям, является взаимодействием двух систем, фазы которых определены не полностью [67].

Предположим, что рассматриваемые ансамбли распределены по фазам так, как описано в главе I, и представлены при помощи обозначений из той же главы, в особенности посредством показателя вероятности η. Следовательно, существует $2n$ независимых изменений фаз, образующих рассматриваемые ансамбли. Тем самым исключаются ансамбли, подобные микроканоническому, в котором из-за постоянства энергии существует лишь $2n - 1$ независимое изменение фазы. Это оказывается необходимым в целях общности рассмотрения. В самом деле, хотя и возможно представить себе, что микроканонический ансамбль, будучи изолирован от внешних воздействий, существует неограниченно долго, однако подобные воздействия, вообще говоря, будут нарушать постоянство энергии в ансамбле. Более того, поскольку микроканонический ансамбль можно считать предельным случаем ансамблей, описанных в главе I (и это более чем одним способом, как показано в главе X), указанное исключение является скорее формальным, чем фактическим, так как любые свойства, присущие микроканоническому ансамблю, легко вывести из свойств ансамблей главы I, которые в определенном смысле представляют общий случай.

Рассмотрим сначала влияние изменения внешних координат. Нам уже приходилось рассматривать эти величины как переменные при дифференцировании некоторых уравнений, относящихся к ансамблям, распределен-

---

[67] При дальнейшем развитии предмета мы увидим, что это различие соответствует в термодинамике различию между механическим и термическим взаимодействием.

ным в соответствии с законами, названными каноническим и микроканоническим. Это изменение внешних координат, однако, лишь заставляло нас переключить внимание с ансамбля с определенными значениями внешних координат и распределенного по фазам в соответствии с некоторым общим законом, зависящим от этих значений, на другой ансамбль, с иными значениями внешних координат и с распределением, измененным в соответствии с этими новыми значениями.

Теперь мы должны рассмотреть изменения, которые в действительности будут происходить с течением времени в ансамбле систем, в котором внешние координаты изменяются произвольным образом. Предположим сначала, что в заданный момент времени эти координаты изменяются скачком, причем как до, так и после этого момента они остаются постоянными. Из определения внешних координат следует, что это изменение в тот момент, когда оно происходит, не влияет на фазу ни одной из систем ансамбля. Следовательно, оно не изменяет показателя вероятности фазы η ни одной системы, а также и среднего значения показателя $\overline{\eta}$ в этот момент. И если эти величины были постоянны во времени как до изменения внешних координат, так и после него, то их постоянство не нарушается этим изменением. В самом деле, при доказательстве сохранения вероятности фазы, данном в главе I, мы не исключали из рассмотрения изменения внешних координат.

Однако изменение внешних координат, вообще говоря, будет возмущать существовавшее до него состояние статистического равновесия. В самом деле, хотя оно и не сказывается (в первый момент) на распределении по фазам, оно, конечно, сказывается на условии, необходимом для существования равновесия. Это условие, как мы видели в главе IV, требует, чтобы показатель вероятности фазы был такой функцией фазы, которая постоянна во времени для движущихся систем. Но изменение внешних координат, сопровождаемое изменением сил, действующих на системы, изменяет вид фазовых функций, постоянных во времени. Следовательно, распределение по фазам, являвшееся статистически равновесным при старых значениях внешних координат, не будет таковым при их новых значениях.

Но мы видели в предыдущей главе, что если распредление по фазам не является статистически равновесным, то ансамбль систем может (и, вообще говоря, должен) по прошествии большего или меньшего промежутка времени перейти в состояние, которое можно рассматривать (если пренебречь весьма малыми различиями в фазе) как состояние статистического равновесия, в котором, следовательно, среднее значение показателя $\overline{\eta}$ меньше, чем в первоначальном состоянии. Итак, очевидно, что изменение внешних координат, возмущая состояние статистического равновесия, может косвенным образом вызвать уменьшение (по крайней мере, в некотором смысле) величины $\overline{\eta}$.

Однако если изменение внешних координат чрезвычайно мало, то изменение в распределении, необходимое для установления равновесия, вообще говоря, также будет мало. Значит, можно предположить, что у первоначального распределения по фазам, поскольку оно мало отличается от статистически равновесного распределения при новых значениях внешних координат, величина $\overline{\eta}$ отличается от минимального значения, характеризующего

состояние статистического равновесия, на малую величину второго порядка. Кроме того, уменьшение среднего показателя, происходящее с течением времени в результате очень малого изменения внешних координат, не может превзойти эту малую величину второго порядка.

Таким образом, если изменение внешних координат ансамбля, первоначально находившегося в статистическом равновесии, представляет собой последовательность очень малых изменений, отделенных друг от друга столь большими промежутками времени, что возмущения статистического равновесия в основном успевают сгладиться, то окончательное уменьшение среднего показателя вероятности будет, вообще говоря, пренебрежимо ма́ло несмотря на то, что суммарное изменение внешних координат велико. Результат будет тем же самым, если изменение внешних координат происходит непрерывно, но достаточно медленно.

Даже в тех случаях, когда отсутствует тенденция к восстановлению статистического равновесия по истечении времени, изменение внешних координат, которое вызывало бы, произойди оно за короткий промежуток времени, большое возмущение первоначального состояния равновесия, может не создавать, если оно достаточно равномерно распределено во времени, заметного возмущения статистического равновесия.

Пусть, например, в случае трех степеней свободы системами являются тяжелые точки, подвешенные на упругих невесомых нитях, и пусть ансамбль распределен по фазам с плотностью, пропорциональной некоторой функции от энергии, и, следовательно, находится в статистическом равновесии. В качестве изменения внешних координат можно взять горизонтальное движение точки подвеса. Если она передвигается на заданное расстояние, то, очевидно, возникающее возмущение статистического равновесия можно неограниченно уменьшить, уменьшая скорость движения точки подвеса. Это справедливо, если закон упругости нити таков, что период колебаний не зависит от энергии (при этом тенденция к переходу с течением времени в состояние статистического равновесия отсутствует), а также и в более общем случае, когда эта тенденция имеется.

Последующими рассуждениями мы стремимся показать, что нечто аналогичное будет справедливо и в общем случае.

Определим траекторию как последовательность фаз, проходимых системой с течением времени при фиксированных значениях внешних координат. Если внешние координаты изменяются, то изменяются и траектории. Траектория некоторой фазы — это траектория, на которой лежит эта фаза. Для произвольного ансамбля систем обозначим через $\overline{D}|_T$ среднее значение фазовой плотности по траектории. Тем самым подразумевается, что имеется некоторая мера для сравнения различных участков траектории. Мы предположим, что мерой, служащей для определения этого среднего, является время, необходимое для движения по данному участку траектории.

Приняв эти определения, допустим, что некоторый ансамбль находится в статистическом равновесии. Следовательно, в каждом элементе фазового объема фазовая плотность D равна своему среднему значению по траектории $\overline{D}|_T$. Пусть произведено мгновенное малое изменение внешних координат. Статистическое равновесие нарушается, и мы не будем больше иметь повсюду

$D = \overline{D}|_T$. Это равенство нарушится не в результате изменения D, а в результате изменения $\overline{D}|_T$, ибо траектории изменились. Очевидно, если на некоторых участках одной из траекторий $D > \overline{D}|_T$, то на других участках этой же траектории $D < \overline{D}|_T$.

Если представить себе, что в дальнейшем происходит такое же изменение внешних координат, то следовало бы ожидать, что оно приведет к аналогичному эффекту. Однако способ, которым второй эффект накладывается на первый, будет различным в зависимости от того, происходит ли второе изменение сразу же вслед за первым или спустя некоторый промежуток времени. Если оно происходит сразу же после первого изменения, то в любом элементе фазового объема, в котором первое изменение дало положительное значение разности $D - \overline{D}|_T$, второе изменение добавит к этой положительной величине новую положительную величину, а там, где $D - \overline{D}|_T$ было отрицательным, второе изменение добавит к этой отрицательной величине новую отрицательную величину.

Если, однако, прежде чем производить второе изменение внешних координат, мы выждем некоторое время, достаточное для того, чтобы системы перешли из элементов фазового объема, в которых $D - \overline{D}|_T$ первоначально было положительным, в элементы, в которых оно первоначально было отрицательным, и vice versa, то, поскольку системы переносят с собой значения $D - \overline{D}|_T$, положительные значения $D - \overline{D}|_T$, вызванные вторым изменением, будут частично накладываться на отрицательные значения, обусловленные первым изменением, и vice versa.

Следовательно, возмущение статистического равновесия, вызванное данным изменением значений внешних координат, можно значительно уменьшить, разделив это изменение на две части, отделенные друг от друга некоторым, достаточно большим, промежутком времени; достаточным для этой цели является промежуток, по истечении которого фазы отдельных систем оказываются совершенно отличными от начальных фаз, так что изменение координат будет влиять на каждую отдельную систему по-разному, хотя состояние всего ансамбля почти не изменится. Так как можно беспредельно уменьшать возмущение состояния равновесия, дробя на части заданное изменение внешних координат, то мы можем принять как общее правило, что, уменьшая скорость изменения внешних координат, мы можем осуществить заданное изменение, произведя весьма малое возмущение статистического равновесия.

Если обозначить через $\overline{\eta}'$ среднее значение показателя вероятности до изменения внешних координат и через $\overline{\eta}''$ — его значение после этого изменения, то всегда в качестве непосредственного результата изменения внешних координат мы получим $\overline{\eta}'' \leqslant \overline{\eta}'$. Это положение можно сравнить с теоремой термодинамики, согласно которой энтропию тела невозможно уменьшить механическим (в отличие от термического) воздействием[68].

Если в промежутке между моментами t' и t'' (которым соответствуют $\overline{\eta}'$ и $\overline{\eta}''$) мы имеем (приближенное) статистическое равновесие, то приближенно

$$\overline{\eta}' = \overline{\eta}'',$$

[68] Обращаем внимание читателя на соответствия, которые существуют между $-\eta$ и энтропией и между Θ и температурой.

что можно сравнить с теоремой термодинамики, согласно которой энтропию тела нельзя (заметно) изменить механическим воздействием, в процессе которого в каждый момент тело практически находится в состоянии термодинамического равновесия.

Приближенного статистического равновесия обычно можно добиться, достаточно медленно изменяя внешние координаты, точно так же, как приближенное термодинамическое равновесие обычно получается при достаточном замедлении механических операций, которым подвергается тело.

Перейдем теперь к рассмотрению эффекта, вызываемого в ансамбле систем воздействием других ансамблей, с которыми устанавливается связь динамического типа. В одной из предыдущих глав [69] мы представляли себе, что динамическое взаимодействие между системами двух ансамблей установлено произвольно. Здесь мы будем рассматривать взаимодействие между системами двух ансамблей как результат изменения внешних координат, вызывающего такие изменения внутренних координат, которые приводят системы обоих ансамблей в область взаимодействия.

Предположим вначале, что имеются два отдельных ансамбля систем A_1 и A_2. Число степеней свободы систем в обоих ансамблях обозначим соответственно через n_1 и n_2, а плотности вероятностей — через e^{η_1} и e^{η_2}. Далее, мы можем рассматривать произвольную систему первого ансамбля, объединенную с произвольной системой второго, как единую систему с $n_1 + n_2$ степенями свободы. Рассмотрим ансамбль A_{12}, образованный такими объединениями каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго.

В начальный момент времени, который можно отметить одним штрихом, плотность вероятности любой фазы объединенной системы равна, очевидно, произведению плотностей вероятностей фаз, из которых составлена эта фаза. Это можно выразить уравнением

$$e^{\eta'_{12}} = e^{\eta'_1} e^{\eta'_2} \tag{455}$$

или

$$\eta'_{12} = \eta'_1 + \eta'_2, \tag{456}$$

что дает

$$\overline{\eta}'_{12} = \overline{\eta}'_1 + \overline{\eta}'_2. \tag{457}$$

Силы, стремящиеся изменить внутренние координаты составных систем, вместе с силами, которые воздействуют со стороны каждой из систем на тела, представленные так называемыми внешними координатами, можно вывести из единой силовой функции, которую, взятую с обратным знаком, мы назовем потенциальной энергией составных систем и обозначим через ε_{12}. Предположим, что первоначально ни одна из систем обоих ансамблей A_1 и A_2 не попадает в область действия другой, так что потенциальная энергия составной системы распадается на две части, соответствующие объединяемым системам по отдельности. То же самое, очевидно, относится к кинетической энергии составной системы и, следовательно, к ее полной энергии. Это можно выразить уравнением

$$\varepsilon'_{12} = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2, \tag{458}$$

[69] См. гл. IV, с. 378.

которое дает

$$\bar{\varepsilon}'_{12} = \bar{\varepsilon}'_1 + \bar{\varepsilon}'_2. \tag{459}$$

Допустим теперь, что с течением времени, благодаря движению тел, представленных внешними координатами, силы, действующие на системы, и, следовательно, положения систем изменяются настолько, что системы ансамблей A_1 и A_2 оказываются в области взаимодействия, и после того, как такое взаимодействие продолжается некоторое время, происходит дальнейшее изменение внешних координат — возможно, возврат к их первоначальным значениям,— которое вновь выводит системы двух исходных ансамблей из области взаимодействия. Тогда в конечный момент, отмеченный двумя штрихами, так же как и в начальный момент, будем иметь

$$\bar{\varepsilon}''_{12} = \bar{\varepsilon}''_1 + \bar{\varepsilon}''_2. \tag{460}$$

Но для показателей вероятностей следует написать [70]

$$\bar{\eta}''_1 + \bar{\eta}''_2 \leqslant \bar{\eta}''_{12}. \tag{461}$$

Соображения, приведенные в предыдущей главе, показывают, что мы вправе написать

$$\bar{\eta}'_{12} \leqslant \bar{\eta}''_{12}. \tag{462}$$

Следовательно,

$$\bar{\eta}''_1 + \bar{\eta}'_2 \leqslant \bar{\eta}'_1 + \bar{\eta}'_2, \tag{463}$$

что можно сравнить с термодинамической теоремой, согласно которой тепловой контакт двух тел может увеличить, но не может уменьшить сумму их энтропий.

Рассмотрим в особенности случай, когда оба исходных ансамбля были канонически распределены по фазам с модулями Θ_1 и Θ_2 соответственно. Тогда по теореме III главы XI имеем

$$\bar{\eta}'_1 + \frac{\bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} \leqslant \bar{\eta}''_1 + \frac{\bar{\varepsilon}''_1}{\Theta_1}, \tag{464}$$

$$\bar{\eta}'_2 + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}''_2 + \frac{\bar{\varepsilon}''_2}{\Theta_2}, \tag{465}$$

откуда, используя (463), получаем

$$\frac{\bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \leqslant \frac{\bar{\varepsilon}''_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2}, \tag{466}$$

или

$$\frac{\bar{\varepsilon}''_1 - \bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1'} + \frac{\bar{\varepsilon}''_2 - \bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \geqslant 0. \tag{467}$$

Если обозначить через $\overline{W}$ среднюю работу, произведенную составной системой над внешними телами, то из закона сохранения энергии получим

$$\overline{W} = \bar{\varepsilon}'_{12} - \bar{\varepsilon}''_{12} = \bar{\varepsilon}'_1 - \bar{\varepsilon}''_1 + \bar{\varepsilon}'_2 - \bar{\varepsilon}''_2. \tag{468}$$

[70] См. гл. XI, теорему VII.

Если теперь $\overline{W}$ пренебрежимо мало, то

$$\bar{\varepsilon}_1'' - \bar{\varepsilon}_1' = -(\bar{\varepsilon}_2'' - \bar{\varepsilon}_2'), \tag{469}$$

и формула (467) означает, что ансамбль с бо́льшим модулем должен терять энергию. Этот результат можно сопоставить с термодинамическим принципом, согласно которому при соединении двух тел с различными температурами тело, имеющее более высокую температуру, теряет энергию.

Предположим, далее, что ансамбль A_2 первоначально распределен канонически с модулем Θ_2, а распределение другого ансамбля произвольно. Тогда, определяя результат аналогичного процесса, получим

$$\bar{\eta}_1'' + \bar{\eta}_2'' \leqslant \bar{\eta}_1' + \bar{\eta}_2',$$

$$\bar{\eta}_2' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_2'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}.$$

Отсюда

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2}, \tag{470}$$

что можно также написать в виде

$$\bar{\eta}_1' - \bar{\eta}_1'' \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}. \tag{471}$$

Этот результат можно сравнить с термодинамическим принципом, согласно которому увеличение энтропии тела (которое не обязательно находится в тепловом равновесии), приведенного в тепловой контакт с другим телом заданной температуры, не может быть меньше (алгебраически), чем потерянное вторым телом количество тепла, деленное на его температуру. Если $\overline{W}$ пренебрежимо мало, то можно написать

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_2}. \tag{472}$$

Далее по теореме III главы XI величина

$$\bar{\eta}_1 + \frac{\bar{\varepsilon}_1}{\Theta_2} \tag{473}$$

принимает наименьшее значение, когда ансамбль, к которому относятся $\bar{\eta}_1$ и $\bar{\varepsilon}_1$, распределен канонически с модулем Θ_2. Если ансамбль имел первоначально это распределение, то знак $<$ в (472) должен быть исключен. В самом деле, в этом случае легко показать, что во всех предыдущих формулах, на которых основывается (472), должен стоять знак $=$. Но если оба ансамбля первоначально не распределены канонически с одним и тем же модулем, то формулы показывают, что величину (473) можно уменьшить, приведя ансамбль, к которому относятся ε_1 и η_1, во взаимодействие с другим ансамблем, распределенным канонически с модулем Θ_2. Следовательно, повторными операциями этого типа можно приближенно привести ансамбль, начальное распределение которого было совершенно произвольным, в состояние, описывае-

мое каноническим распределением с модулем Θ_2. Можно сравнить этот результат с термодинамическим принципом, согласно которому тело, начальное термодинамическое состояние которого совершенно произвольно, можно приближенно привести в состояние теплового равновесия с наперед заданной температурой посредством повторных контактов с другими телами этой температуры.

Предположим теперь, что мы имеем некоторое число ансамблей A_0, A_1, A_2, . . ., распределенных канонически с соответствующими модулями Θ_0, Θ_1, Θ_2, . . . Пусть в результате изменения внешних координат ансамбля A_0 он приводится во взаимодействие с A_1, и пусть затем это взаимодействие прерывается. Пусть затем он приводится во взаимодействие с A_2, после чего и это взаимодействие прерывается. Пусть этот процесс продолжается последовательно по отношению ко всем остающимся ансамблям. При этом мы не предполагаем, как в некоторых предыдущих случаях, что работа, связанная с изменением внешних координат, пренебрежимо мала. Напротив, мы хотим рассмотреть в особенности тот случай, когда она велика. Предположим, что в конечном состоянии ансамбля A_0 внешние координаты возвратились к своим начальным значениям и что средняя энергия ε_0 такая же, как и в начальном состоянии.

В наших обычных обозначениях, используя простые и двойные штрихи, чтобы различать начальные и конечные значения, посредством повторных применений принципа, выраженного неравенством (463), получим

$$\overline{\eta}_0' + \overline{\eta}_1' + \overline{\eta}_2' + \ldots \geqslant \overline{\eta}_0'' + \overline{\eta}_1'' + \overline{\eta}_2'' + \ldots \tag{474}$$

Но по теореме III главы XI

$$\overline{\eta}_0'' + \frac{\overline{\varepsilon}_0''}{\Theta_0} \geqslant \overline{\eta}_0' + \frac{\overline{\varepsilon}_0'}{\Theta_0}, \tag{475}$$

$$\overline{\eta}_1'' + \frac{\overline{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} \geqslant \overline{\eta}_1' + \frac{\overline{\varepsilon}_1'}{\Theta_1}, \tag{476}$$

$$\overline{\eta}_2'' + \frac{\overline{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} \geqslant \overline{\eta}_2' + \frac{\overline{\varepsilon}_2'}{\Theta_2}, \tag{477}$$

. . . .

Отсюда

$$\frac{\overline{\varepsilon}_0''}{\Theta_0} + \frac{\overline{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\overline{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} + \ldots \geqslant \frac{\overline{\varepsilon}_0'}{\Theta_0} + \frac{\overline{\varepsilon}_1'}{\Theta_1} + \frac{\overline{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} + \ldots, \tag{478}$$

или, поскольку $\overline{\varepsilon}_0'' = \overline{\varepsilon}_0'$,

$$0 \geqslant \frac{\overline{\varepsilon}_1' - \overline{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\overline{\varepsilon}_2' - \overline{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} + \ldots \tag{479}$$

Если обозначить через $\overline{W}$ среднюю работу, произведенную над телами, представленными внешними координатами, то

$$\overline{\varepsilon}_1' - \overline{\varepsilon}_1'' + \overline{\varepsilon}_2' - \overline{\varepsilon}_2'' + \ldots = \overline{W}. \tag{480}$$

Если имеются только три ансамбля A_0, A_1 и A_2, то

$$\overline{W} \leqslant \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} (\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_2''). \tag{481}$$

Заметим, что соотношения между $\overline{W}$, $\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''$, $\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''$, . . . и Θ_1, Θ_2, . . ., выраженные тремя последними формулами, в точности совпадают с теми, которые связывают в цикле Карно полученную работу, энергию, утраченную телами, служащими нагревателями или холодильниками, и начальные температуры этих тел.

От внимания читателя не ускользнет то обстоятельство, что, хотя, с одной стороны, фактическое выполнение описанных здесь операций полностью превышает наши возможности, ибо невозможно иметь дело с огромным числом систем, требующимся для их осуществления, все же, с другой стороны, эти операции являются наиболее простым и точным способом описания процессов, которые происходят в действительности в наших простейших термодинамических опытах. Состояния тел, с которыми мы имеем дело, разумеется, не известны точно. Все, что известно о таком теле, можно выразить наиболее точно и просто, сказав, что оно выбрано наугад из большого числа (ансамбля) тел, которые описаны полным образом. Если привести его во взаимодействие с другим телом, относительно которого мы располагаем столь же ограниченными сведениями, то состояние обоих тел описывается надлежащим образом как состояние пары тел, случайно выбранных из большого числа (ансамбля) пар, образованных объединениями каждого тела первого ансамбля с каждым телом второго.

Кроме того, когда одно тело приводится в тепловой контакт с другим, например когда в цикле Карно некоторая масса жидкости приводится в тепловой контакт с каким-либо телом, от которого оно должно получить тепло, то этот процесс можно осуществить посредством перемещения сосуда, содержащего жидкость. Математически это перемещение выражается изменением координат, определяющих положение сосуда. В целях теоретического исследования позволим себе допустить, что стенки этого сосуда не способны поглощать тепло из жидкости. Но хотя мы и исключили тот вид взаимодействия между жидкостью и содержащим ее сосудом, который был назван термическим, остается взаимодействие, которое было названо работой в более узком смысле и которое происходит, когда объем жидкости изменяется в результате движения поршня. Это согласуется с нашим предположением о том, что внешние координаты можно изменять произвольным образом; в этом отношении они полностью отличаются от координат второго ансамбля, который приводится во взаимодействие с первым.

Когда в каком-либо термодинамическом опыте происходит теплообмен между рассматриваемой жидкостью и некоторым другим телом, то в действительности тепло поглощается и выделяется стенками сосуда, которые, таким образом, содержат переменное количество тепла. Это в известной мере нарушает наше предположение; впрочем, можно допустить, что каким-нибудь способом это явление сведено к минимуму и фактически им можно полностью пренебречь в теоретическом исследовании. В рассматриваемом случае предполагается, что стенки не способны поглощать энергию иначе, как посред-

ством изменения внешних координат, и вместе с тем что они допускают прямое взаимодействие систем, которые в них содержатся. Математически такие свойства выражаются предположением, что вблизи некоторой поверхности, расположение которой определяется (внешними) координатами, частицы рассматриваемой системы испытывают отталкивание, которое при приближении к этой поверхности возрастает столь быстро, что для проникновения сквозь нее требуются бесконечные затраты энергии. Очевидно, что можно разделить две системы поверхностью или поверхностями, действующими с такими силами и все же расположенными столь близко друг к другу, что между системами будет существовать механическое взаимодействие.

Глава XIV

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АНАЛОГИЙ

Если мы хотим найти в рациональной механике априорное обоснование принципов термодинамики, то нам следует отыскать механические определения температуры и энтропии. Определенные таким образом величины должны удовлетворять (при условиях и с ограничениями, выраженными опять-таки на языке механики) дифференциальному уравнению

$$d\varepsilon = Td\eta - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots, \tag{482}$$

где через ε, T и η обозначены энергия, температура и энтропия рассматриваемой системы и через $A_1 da_1$, ... — механическая работа (в том узком смысле, в котором этот термин употребляется в термодинамике, т. е. исключая термическое воздействие), произведенная над внешними телами.

При этом подразумевается, что в формулах механики мы можем отличить термическое воздействие одной системы на другую от воздействия, названного механическим в узком смысле, если и не во всех случаях, в которых они могут выступать совместно, то по крайней мере настолько, чтобы можно было отличить случаи термического воздействия от случаев механического воздействия.

Более того, существование подобного дифференциального уравнения означает, что существует конечное уравнение, связывающее между собой ε, η и a_1, a_2, ..., которое можно рассматривать как фундаментальное по отношению к тем свойствам системы, которые обычно называются термодинамическими или которые можно назвать так по аналогии. Это фундаментальное уравнение термодинамики определяется фундаментальным уравнением механики, выражающим энергию системы в виде функции от ее импульсов и координат вместе с теми внешними координатами (a_1, a_2, ...), которые появляются в выражении для дифференциала работы, производимой над внешними телами. Мы должны найти математические преобразования, посредством которых фундаментальное уравнение термодинамики, представляющее собой, как правило, уравнение с небольшим числом переменных, выводится из фундаментального уравнения механики, которое в случае тел, встречающихся в природе, является уравнением с колоссальным числом переменных.

Кроме того, мы должны сформулировать и доказать на языке механики существование свойства, которое называется способностью тепла переходить

от системы с более высокой температурой к системе с более низкой, и показать, что для систем с одинаковой температурой это свойство отсутствует.

С помощью априорных рассуждений мы должны, по крайней мере, показать, что для таких систем, как встречающиеся в природе материальные тела, эти соотношения выполняются с такой точностью, что практически они будут совершенно справедливы в наблюдениях, доступных человеку. В сущности, этим исчерпывается все, что на самом деле необходимо, чтобы сформулировать термодинамику как науку на априорной основе. Тем не менее нам, естественно, все же захочется найти точное выражение тех принципов, приближенным выражением которых являются законы термодинамики. Достаточно недолгого исследования статистических свойств консервативных систем с конечным числом степеней свободы, чтобы более или менее отчетливо увидеть, что общие законы термодинамики являются тем пределом, к которому стремятся точные законы этих систем, когда число их степеней свободы неограниченно возрастает. Но задача отыскания точных соотношений в отличие от приближенных для систем с большим числом степеней свободы практически эквивалентна задаче об отыскании соотношений, справедливых при любом числе степеней свободы, в отличие от соотношений, установленных на эмпирической основе для систем с большим числом степеней свободы.

Формулировка и доказательство этих точных законов для систем с любым конечным числом степеней свободы служили основным предметом предыдущих исследований. Однако необходимо ясно указать, что, хотя результаты, полученные для систем с колоссальным числом степеней свободы, практически совпадают с общими законами термодинамики, все же, сколь бы интересным и значительным ни представлялось это совпадение, мы еще далеки от объяснения явлений природы посредством этих законов. В самом деле, рассматриваемые нами системы являются идеально простыми по сравнению с природными системами. Хотя наше единственное допущение заключается в том, что рассматриваются консервативные системы с конечным числом степеней свободы, уже это допущение оказывается слишком сильным, когда речь идет о природных телах. Явления излучения тепла, которыми, несомненно, нельзя пренебречь ни в одной законченной системе законов термодинамики, равно как и электрические явления, связанные с соединением атомов, по-видимому, свидетельствуют о том, что гипотеза о системах с конечным числом степеней свободы недостаточна для объяснения свойств тел.

Результаты, вытекающие из подобных предположений, по-видимому, не согласуются с экспериментом во всех деталях. Например, следовало бы ожидать, что двухатомный газ до тех пор, пока его можно рассматривать независимо от явлений излучения или любых видов электрических явлений, должен обладать шестью степенями свободы на каждую молекулу. Однако поведение такого газа, по-видимому, свидетельтсвует о том, что его молекулы обладают не более чем пятью степенями свободы.

Хотя эти давно признанные физиками [71] затруднения при современном состоянии науки, по-видимому, препятствуют сколь-либо удовлетворительному объяснению термодинамических явлений в том виде, в котором мы сталки-

[71] См. *Boltzmann L.*— Sitzber. Wien. Akad. 1871, **63**, S. 418.

ваемся с ними в природе, идеализированный случай систем с конечным числом степеней свободы все же остается предметом, который отнюдь не лишен теоретического интереса и может служить указателем на пути разрешения последующих более сложных проблем, выдвигаемых перед нами природой. И если изучение статистических свойств подобных систем дает нам точную формулировку законов, в предельном случае принимающих вид уже установленных законов термодинамики, то интерес к их изучению от этого только возрастает.

Мы уже определили величину Θ, названную *модулем* ансамбля систем, канонически распределенного по фазам, и величину η, названную *показателем вероятности* произвольной фазы этого ансамбля. Было показано, что для модуля Θ, внешних координат a_1, a_2, . . ., средних по ансамблю значений энергии ε, показателя вероятности η и внешних сил A_1, A_2, . . ., развиваемых системами, справедливо следующее дифференциальное уравнение:

$$d\bar{\varepsilon} = -\Theta d\bar{\eta} - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \ldots \qquad (483)$$

Это уравнение, если не обращать внимания на знаки средних, идентично по форме с уравнением термодинамики (482), причем модуль Θ соответствует температуре, а показатель вероятности фазы, взятый с обратным знаком,— энтропии [72].

Кроме того, мы показали, что средний квадрат флюктуаций ε, т. е. отклонений индивидуальных значений энергии от среднего, обычно того же порядка, что и величина, обратная числу степеней свободы, и, следовательно, наши наблюдения не позволяют отличить индивидуальные значения от средних, когда число степеней свободы очень велико [73]. В этом случае практически незаметны также и флюктуации η. То же самое относится и к флюктуациям внешних сил A_1, A_2, . . ., по крайней мере в тех случаях, когда они обусловлены флюктуациями энергии; следовательно, если эти силы зависят в основном от энергии и внешних координат и число степеней свободы очень велико, флюктуации этих сил бывают незначительными.

Математические преобразования, посредством которых из формулы, задающей энергию системы в виде функции от импульсов p_1, . . ., p_n и координат, как внутренних q_1, . . ., q_n, так и внешних a_1, a_2, . . ., выводится конечное уравнение для $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\eta}$ и a_1, a_2, . . ., инициируются уравнением

$$e^{-\psi/\Theta} = \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \ldots \int}} e^{-\varepsilon/\Theta} dq_1 \ldots dq_n\, dp_1 \ldots dp_n, \qquad (484)$$

где

$$\psi = \Theta\bar{\eta} + \bar{\varepsilon}.$$

Мы показали также, что когда системы различных ансамблей оказываются в условиях, аналогичных тепловому контакту, то в среднем происходит передача энергии от ансамбля с большим модулем к ансамблю с меньшим мо-

---

[72] См. гл. IV, с. 383—384.
[73] См. гл. VII, с. 405—407.

дулем [74], и что в случае равных модулей реализуется условие статистического равновесия по отношению к распределению энергии [75].

Мы доказали также утверждения, аналогичные термодинамическим теоремам о цикле Карно [76], или о том, что энтропия имеет тенденцию к возрастанию [77], в частности, когда устанавливается контакт между телами с различными температурами [78].

Таким образом, были точно определены величины и строго доказаны утверждения, которые справедливы при любом числе степеней свободы n и которые при чрезвычайно больших n в доступных для нас наблюдениях выглядят как величины и утверждения феноменологической термодинамики.

Однако очевидно, что могут существовать различные величины, определенные при конечных значениях n и приближающиеся к одному и тому же пределу при неограниченном возрастании n, и различные утверждения, относящиеся к конечным n и принимающие одну и ту же предельную форму при $n = \infty$. Следовательно, могут существовать (и, несомненно, существуют) другие величины, которые не без оснований можно рассматривать как температуру и энтропию систем с конечным числом степеней свободы.

Рассмотренные выше определения и утверждения были существенно связаны с ансамблем систем, который мы назвали каноническим. Может показаться, что этот ансамбль является менее естественным и простым понятием, чем ансамбль систем, названный микроканоническим, в котором все системы имеют одинаковую энергию и который во многих случаях представляет собой попросту *временной ансамбль*, или ансамбль фаз, через которые с течением времени проходит отдельная система.

Поэтому желательно найти определения и утверждения, относящиеся к этим микроканоническим ансамблям и соответствующие опытным данным термодинамики. Дифференциальное уравнение

$$d\varepsilon = e^{-\varphi} V d \ln V - \bar{A}_1 |_\varepsilon da_1 - \bar{A}_2 |_\varepsilon da_2 - \ldots, \tag{485}$$

полученное в главе X и относящееся к микроканоническому ансамблю (где через $\bar{A}_1|_\varepsilon$ обозначено среднее значение A_1 по этому ансамблю), в точности соответствует термодинамическому уравнению, если отвлечься от знаков усреднения над внешними силами. Но поскольку эти силы не определяются однозначно заданием энергии и внешних координат, использование средних значений является вполне уместным и представляет собой самый легкий способ получения однозначно определенных величин. Эти средние, взятые по микроканоническому ансамблю, с некоторых точек зрения выглядят проще и естественнее, чем средние по каноническому ансамблю. Кроме того, в этом уравнении отсутствует знак усреднения над энергией и величиной, соответствующей энтропии.

Величиной, которая в этом уравнении соответствует энтропии, является $\ln V$, где V определяется как фазовый объем, в пределах которого энергия

---

[74] См. гл. XIII, с. 469—470.
[75] См. гл. IV, с. 377—378.
[76] См. гл. XIII, с. 471—472.
[77] См. гл. XII, с. 461—462.
[78] См. гл. XIII, с. 470—471.

меньше некоторого граничного значения ε. Эта величина, несомненно, является более простым понятием, чем среднее значение показателя вероятности фазы по каноническому ансамблю. Функция $\ln V$ обладает тем свойством, что, когда она постоянна,

$$d\varepsilon = -\bar{A}_1 |_\varepsilon da_1 - \bar{A}_2 |_\varepsilon da_2 - \ldots, \tag{486}$$

что находится в близком соответствии с тем термодинамическим свойством энтропии, что, когда энтропия постоянна,

$$d\varepsilon = -A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots \tag{487}$$

Величиной, которая в уравнении (485) соответствует температуре, служит $e^{-\varphi} V$ или $d\varepsilon / d \ln V$. В каноническом ансамбле среднее значение этой величины равно модулю, что было показано различными методами в главах IX и X.

Кроме того, в главе X было показано, что если энергия системы микроканонического ансамбля распадается на сумму энергий ее частей, то среднее значение $e^{-\varphi} V$ по какой-либо части равно среднему значению по любой другой части и совпадает с постоянным для всего ансамбля значением этой величины. В теории теплоты это соответствует теореме о том, что в случае теплового равновесия температуры частей тела равны друг другу и совпадают с температурой всего тела. Поскольку нельзя предполагать, что энергии частей тела остаются строго постоянными, даже если это справедливо для энергии всего тела, то очевидно, что если рассматривать температуру как функцию от энергии, то для получения однозначной величины, соответствующей понятию температуры, необходимо применить к отдельным частям тела усреднение, или нахождение вероятных значений, или другой статистический метод.

В связи с этим заслуживает внимания тот факт, что в микроканоническом (или каноническом) ансамбле среднее значение кинетической энергии, деленное на половину числа степеней свободы, равно $e^{-\varphi} V$ (или среднему значению этой величины) и что это относится не только к усреднению по всей системе, которая распределена микроканонически (или канонически), но и к усреднению по любой ее части. Аналогичная теорема о температуре едва ли будет применима в эмпирической термодинамике, поскольку ни (внутренняя) кинетическая энергия тела, ни число его степеней свободы недоступны непосредственному восприятию, и мы встретимся с серьезнейшими затруднениями при попытках применить эту теорему к теории газов, за исключением простейшего случая, а именно случая газов, известных как одноатомные.

Однако соответствие между $e^{-\varphi} V$ или $d\varepsilon / d \ln V$ и температурой не является полным. Если две изолированные системы имеют такие энергии, что

$$d\varepsilon_1 / d \ln V_1 = d\varepsilon_2 / d \ln V_2,$$

и обе они рассматриваются как образующие третью систему с энергией

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

то мы, вообще говоря, не получим

$$d\varepsilon_{12} / d \ln V_{12} = d\varepsilon_1 / d \ln V_1 = d\varepsilon_2 / d \ln V_2,$$

как этого требовала бы аналогия с температурой. В самом деле, мы видели, что

$$\frac{d\varepsilon_{12}}{d\ln V_{12}}=\overline{\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}}=\overline{\frac{d\varepsilon_2}{d\ln V_2}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}},$$

где во втором и третьем членах равенства фигурируют средние значения по ансамблю, в котором составная система распределена по фазам микроканонически. Допустим, что обе исходные системы идентичны по своей природе. Тогда

$$\varepsilon_1=\varepsilon_2=\bar{\varepsilon}_1\big|_{\varepsilon_{12}}=\bar{\varepsilon}_2\big|_{\varepsilon_{12}}.$$

Рассматриваемое уравнение требует, чтобы

$$\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1}=\overline{\frac{d\varepsilon_1}{d\ln V_1}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}},$$

т. е. чтобы мы получили одинаковый результат независимо от того, берется ли производная $d\varepsilon_1/d\ln V_1$ при среднем по ансамблю значении ε_1 или же вычисляется среднее значение производной $d\varepsilon_1/d\ln V_1$. Это будет справедливо в том случае, если $d\varepsilon_1/d\ln V_1$ является линейной функцией ε_1. Очевидно, что этот случай не самый общий. Поэтому рассматриваемое уравнение не может быть верным в общем случае. Однако оно справедливо в некоторых чрезвычайно важных частных случаях, например когда энергия квадратична по p и q или только по p [79]. Если это уравнение справедливо, то рассматриваемая ситуация будет аналогична той, с которой мы сталкиваемся в термодинамике при рассмотрении тел, для которых удельная теплоемкость при постоянном объеме постоянна.

Другой величиной, тесно связанной с температурой, является $d\varphi/d\varepsilon$. В главе IX было показано, что если $n>2$, то среднее значение $d\varphi/d\varepsilon$ по каноническому ансамблю равно $1/\Theta$, и что наиболее вероятное значение энергии в этом ансамбле — это то, при котором $d\varphi/d\varepsilon = 1/\Theta$. Первое из этих свойств можно сравнить со свойством величины $d\varepsilon/d\ln V$, среднее значение которой по каноническому ансамблю, как мы видели, равно Θ (без ограничения на число степеней свободы).

Кроме того, в микроканонических ансамблях $d\varphi/d\varepsilon$ имеет свойство, аналогичное упоминавшемуся свойству $d\varepsilon/d\ln V$. А именно, если система, микроканонически распределенная по фазам, состоит из двух частей с раздельными энергиями, причем каждая из частей имеет более двух степеней свободы, то средние значения $d\varphi/d\varepsilon$ для обеих частей ансамбля равны друг другу и равны среднему значению этой производной по всему ансамблю. В наших обычных обозначениях

$$\overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}}=\overline{\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}}\Bigg|_{\varepsilon_{12}}=\frac{d\varphi_{12}}{d\varepsilon_{12}},$$

если $n_1>2$ и $n_2>2$.

[79] Последний случай важен благодаря его связи с теорией газов, хотя, строго говоря, его скорее следует рассматривать как некоторый предел возможных случаев, а не как случай, возможный сам по себе.

Эта аналогия с температурой характеризуется той же неполнотой, что и отмеченная выше для $d\varepsilon/d\ln V$. А именно, если две системы имеют такие энергии (ε_1 и ε_2), что

$$d\varphi_1/d\varepsilon_1 = d\varphi_2/d\varepsilon_2,$$

и они объединяются в третью систему с энергией

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

то в общем случае мы не получим, что

$$d\varphi_{12}/d\varepsilon_{12} = d\varphi_1/d\varepsilon_1 = d\varphi_2/d\varepsilon_2.$$

Например, если энергия является квадратичной формой от p и q, то [80]

$$d\varphi_1/d\varepsilon_1 = (n_1 - 1)/\varepsilon_1, \quad d\varphi_2/d\varepsilon_2 = (n_2 - 1)/\varepsilon_2,$$

$$d\varphi_{12}/d\varepsilon_{12} = (n_{12} - 1)/\varepsilon_{12} = (n_1 + n_2 - 1)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2),$$

где через n_1, n_2, n_{12} обозначено число степеней свободы исходных и объединенной систем. Но

$$d\varphi_1/d\varepsilon_1 = d\varphi_2/d\varepsilon_2 = (n_1 + n_2 - 2)/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2).$$

Если энергия квадратична только по импульсам p, то все остается по-прежнему, за исключением того, что вместо n_1, n_2, n_{12} будем иметь $(^1/_2)n_1$, $(^1/_2)\,n_2$, $(^1/_2)n_{12}$. Как уже отмечалось выше, в этих частных случаях аналогия между $d\varepsilon/d\ln V$ и температурой будет полной. Если энергия является квадратичной формой от p и q, то мы получим

$$d\varepsilon_1/d\ln V_1 = \varepsilon_1/n_1, \quad d\varepsilon_2/d\ln V_2 = \varepsilon_2/n_2,$$

$$d\varepsilon_{12}/d\ln V_{12} = \varepsilon_{12}/n_{12} = d\varepsilon_1/d\ln V_1 = d\varepsilon_2/d\ln V_2,$$

причем в том случае, когда энергия квадратична только по p, справедливы аналогичные уравнения, в которые вместо n_1, n_2, n_{12} входят $(^1/_2)n_1$, $(^1/_2)n_2$, $(^1/_2)n_{12}$.

Более характерными для $d\varphi/d\varepsilon$ являются свойства, относящиеся к наиболее вероятным значениям энергии. Если энергия некоторой системы, распределенной по фазам микроканонически, распадается на сумму энергий двух ее частей, каждая из которых имеет более двух степеней свободы, то наиболее вероятное разбиение энергии между частями такой системы, случайно выбранной из ансамбля, подчиняется уравнению

$$d\varphi_1/d\varepsilon_1 = d\varphi_2/d\varepsilon_2, \tag{488}$$

что соответствует термодинамической теореме, согласно которой распределение энергии между частями системы в случае теплового равновесия таково, что температуры частей равны друг другу.

[80] См. примеч. на с. 421. Наименьшее значение энергии, совместимое со значениями внешних координат, принято равным нулю, а не ε_a, что, очевидно, допустимо, если предполагается, что внешние координаты неизменны.

Для доказательства этой теоремы заметим, что относительная доля общего числа систем, у которых энергия одной из частей ε_1 заключена в пределах ε_1' и ε_1'', выражается формулой

$$e^{-\varphi_{12}} \int\limits_{\varepsilon_1'}^{\varepsilon_1''} e^{\varphi_1+\varphi_2}\, d\varepsilon_1,$$

где переменные связаны уравнением

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \text{const} = \varepsilon_{12}.$$

Максимум этого выражения при постоянном значении бесконечно малой разности $\varepsilon_1'' - \varepsilon_1'$ определяет то значение ε_1, которое можно назвать наиболее вероятным. Оно зависит от наибольшего значения $\varphi_1 + \varphi_2$. Если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$, то при наименьшем возможном значении ε_1 получим $\varphi_1 = -\infty$, а при наименьшем возможном значении ε_2 имеем $\varphi_2 = -\infty$. В промежуточной области функции φ_1 и φ_2 конечни и непрерывны. Следовательно, $\varphi_1 + \varphi_2$ имеет максимум, определяемый уравнением (488).

Однако если $n_1 \leqslant 2$ или $n_2 \leqslant 2$, то $d\varphi/d\varepsilon_1$ или $d\varphi/d\varepsilon_2$ могут быть отрицательными или равными нулю при всех значениях ε_1 или ε_2, и в этом случае едва ли можно считать, что они обладают свойствами, аналогичными температуре.

Следует также заметить, что если энергия системы, микроканонически распределенной по фазам, распадается на сумму энергий трех ее частей, причем каждая из них обладает более чем двумя степенями свободы, то наиболее вероятное распределение энергии между этими частями подчиняется уравнению

$$d\varphi_1/d\varepsilon_1 = d\varphi_2/d\varepsilon_2 = d\varphi_3/d\varepsilon_3.$$

Иными словами, это уравнение дает наиболее вероятный набор ε_1, ε_2 и ε_3; однако оно не дает наиболее вероятное значение ε_1, или ε_2, или ε_3. Например, если энергии подсистем квадратичны по p и q, то наиболее вероятное разбиение энергии подчиняется уравнению

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1} = \frac{n_2-1}{\varepsilon_2} = \frac{n_3-1}{\varepsilon_3}.$$

Но наиболее вероятное значение ε_1 определяется уравнением

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1} = \frac{n_2+n_3-1}{\varepsilon_2+\varepsilon_3},$$

в то время как предыдущие уравнения дают

$$\frac{n_1-1}{\varepsilon_1} = \frac{n_2+n_3-2}{\varepsilon_2+\varepsilon_3}.$$

Эти различия исчезают для очень больших значений n_1, n_2, n_3. Для малых значений этих чисел они весьма существенны. Подобные факты, по-видимому, указывают на то, что рассмотрение наиболее вероятного распределения энергии между частями системы не служит удобной основой для изучения термодинамических аналогий в случае систем с небольшим числом сте-

пеней свободы. Тот факт, что определенное разбиение энергии оказывается наиболее вероятным, в действительности не имеет особого физического смысла, за исключением того случая, когда все допустимые разбиения энергии столь близки друг к другу, что наиболее вероятное разбиение будет с хорошей точностью представлять весь ансамбль разбиений. Вообще говоря, это справедливо в очень хорошем приближении, когда n чрезвычайно велико, и это совершенно неверно, когда n мало.

Если рассматривать $d\varphi/d\varepsilon$ как величину, соответствующую обратной температуре, или, иными словами, если самой температуре соответствует $d\varepsilon/d\varphi$, то φ соответствует энтропии. В самом деле, φ было определено как $\ln (dV/d\varepsilon)$. Из вывода этого определения видно, что φ ведет себя подобно $\ln V$. А именно, мы видели, что значение $d\varphi/d\ln V$ приближается к единице, когда n весьма велико [81].

Чтобы вывести дифференциальное уравнение по образцу термодинамического уравнения (482), в котором место температуры занимает $d\varepsilon/d\varphi$, а место энтропии φ, мы можем написать

$$d\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varphi}\right)_a d\varphi + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,\,a} da_1 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_2}\right)_{\varphi,\,a} da_2 + \ldots, \tag{489}$$

или

$$d\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial\varphi}{\partial a_2} da_2 + \ldots \tag{490}$$

Мы видели, что канонические средние частных производных в этом уравнении, которое в точности соответствует уравнению (482), разрешенному относительно $d\eta$, равны $1/\Theta$ и средним от A_1/Θ, A_2/Θ, . . . Мы видели также, что $\partial\varepsilon/\partial\varphi$ (или $\partial\varphi/\partial\varepsilon$) связано с наиболее вероятным значением энергии в подсистемах микроканонического ансамбля [82]. То, что производные $(\partial\varepsilon/\partial a_1)_{\varphi,a}$ имеют до некоторой степени аналогичные свойства, можно показать следующим образом.

В физическом опыте для измерения какой-либо силы мы уравновешиваем ее другой силой. Задавшись вопросом, какая сила, стремящаяся увеличить или уменьшить a_1, будет уравновешивать действие рассматриваемых систем, мы обнаружили бы, что величина такой силы изменяется от системы к системе. Но можно поинтересоваться величиной силы, которая делает данное значение a_1 наиболее вероятным; мы обнаружим, что при определенных условиях производная $(\partial\varepsilon/\partial a_1)_{\varphi,a}$ равна такой силе.

Для того чтобы поставить задачу, рассмотрим систему, образованную исходной системой и некоторой другой, которая имеет координаты a_1, a_2, . . . и в которой действуют силы A_1', A_2', . . ., стремящиеся увеличить эти координаты. Эти силы добавляются к силам A_1, A_2, . . ., действующим со стороны исходной системы, и выводятся из силовой функции — ε_q' посредством уравнений

$$A_1' = -\frac{\partial\varepsilon_q'}{\partial a_1}, \qquad A_2' = -\frac{\partial\varepsilon_q'}{\partial a_2}, \ldots$$

[81] См. гл. X, с. 441—442.
[82] См. гл. IX, уравнения (321), (327).

Для энергии полной системы можно написать

$$E = \varepsilon + \varepsilon_q' + \frac{1}{2} m_1 \dot{a}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{a}_2^2 + \ldots,$$

а для фазового объема полной системы, заключенного в произвольных пределах,

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dq_n \, da_1 m_1 d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots,$$

или

$$\int \ldots \int e^{\varphi} \, d\varepsilon \, d\, a_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots,$$

или, наконец,

$$\int \ldots \int e^{\varphi} \, dE \, da_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 \, m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots,$$

поскольку $d\varepsilon = dE$, если a_1, $\dot{a}_1$, a_2, $\dot{a}_2$, . . . постоянны. Если пределы равны E и $E + dE$, a_1 и $a_1 + da_1$, $\dot{a}_1$ и $\dot{a}_1 + d\dot{a}_1$, то интеграл сводится к

$$e^{\varphi} \, dE \, da_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots$$

Значения a_1, $\dot{a}_1$, a_2, $\dot{a}_2$. . ., придающие этому выражению максимальное значение при постоянной энергии полной системы и постоянных дифференциалах dE, da_1, $d\dot{a}_1$, . . ., можно назвать наиболее вероятными значениями a_1, $\dot{a}_1$, . . . в ансамбле, в котором полная система распределена микроканонически. Для определения этих значений имеем уравнение

$$de^{\varphi} = 0$$

совместно с условием

$$d\left(\varepsilon + \varepsilon_q' + \frac{1}{2} m_1 \dot{a}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{a}_2^2 + \ldots\right) = 0.$$

Отсюда

$$d\varphi = 0$$

при условии

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varphi}\right)_a d\varphi + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,\, a} da_1 - A_1' \, da_1 - \ldots + m_1 \dot{a}_1 \, da_1 + \ldots = 0.$$

Эти уравнения требуют, чтобы

$$\dot{a}_1 = 0, \quad \dot{a}_2 = 0, \; \ldots$$

и

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,\, a} = A_1', \quad \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2}\right)_{\varphi,\, a} = A_2', \ldots$$

Отсюда видно, что при любых заданных значениях E, a_1, a_2, . . . производные $(\partial\varepsilon/\partial a_1)_{\varphi, a}$, $(\partial\varepsilon/\partial a_2)_{\varphi, a}$ . . . представляют (обобщенные) силы, с которыми должны действовать внешние тела, чтобы эти значения a_1, a_2, . . . оказались наиболее вероятными при указанных условиях. Когда различие внешних сил, с которыми действуют различные системы, пренебрежимо мало, производные $-(\partial\varepsilon/\partial a_1)_{\varphi, a}$ равны этим силам.

Несомненно, что величины $\bar{\varepsilon}$, Θ, $\bar{\eta}$, A_1, . . ., a_1, . . ., относящиеся к каноническому ансамблю, наиболее точно соответствуют величинам, фигурирую-

щим в термодинамическом уравнении (482). Все же само по себе понятие канонического ансамбля может показаться несколько искусственным и едва ли соответствующим естественному изложению предмета; величины $\bar{\varepsilon}$, $d\varepsilon/d\ln V$, $\ln V$, $\bar{A}_1|_\varepsilon$, . . ., a_1, . . ., или ε, $\partial\varepsilon/\partial\varphi$, φ, $(\partial\varepsilon/\partial a_1)_{\varphi, a}$, . . ., a_1, . . ., которые тесно связаны с ансамблями постоянной энергии, со средними и наиболее вероятными значениями в таких ансамблях и большинство из которых определяется безотносительно к какому бы то ни было ансамблю, могут показаться наиболее естественными аналогами термодинамических величин.

В естественности поисков аналогий с термодинамическим поведением тел в канонических или микроканонических ансамблях систем многое зависит от того, как подойти к предмету, и в особенности от того, какую из переменных — энергию или температуру — принять за независимую.

Вполне естественно принять за независимую переменную энергию, а не температуру, поскольку строго определенное понятие энергии содержится в обычной механике, в то время как представление о величине, связанной с механической системой и отвечающей температуре, определено весьма неясно. Но если состояние системы задано энергией и внешними координатами, то оно не определено однозначно, хотя по существу такое задание состояния является совершенно прозрачным. Ансамбль фаз, распределенный микроканонически при заданных значениях энергии и внешних координат, будет представлять неоднозначно определенное состояние системы лучше, чем любой другой ансамбль или отдельная фаза. Если подойти к предмету с этой стороны, то наши теоремы, естественно, будут относиться к средним или наиболее вероятным значениям в подобных ансамблях.

В этом случае выбор между переменными, фигурирующими в уравнениях (485) и (489), будет отчасти определяться той относительной значимостью, которая придается средним и вероятным значениям. Вообще говоря, казалось бы, что наиболее важными являются средние значения и что они легче поддаются аналитическим преобразованиям. При таком взгляде мы отдали бы предпочтение системе переменных, в которой аналогом энтропии является $\ln V$. Кроме того, если в качестве аналога энтропии принять φ, то мы обременяем себя необходимостью учитывать многочисленные исключения для систем с одной или двумя степенями свободы.

С другой стороны, можно считать, что определение φ несколько проще, чем определение $\ln V$, и если выбирать простые определения аналогов энтропии и температуры, то казалось бы, что преимущество на стороне системы переменных, содержащей φ. При определении этих величин мы сначала вводили V, а затем посредством дифференцирования получали e^φ. Это придает соотношению между обеими величинами простейшую аналитическую форму. Но, коль скоро речь идет об определениях, может быть, более естественно рассматривать V как величину, получающуюся интегрированием из e^φ. Во всяком случае, можно определить e^φ независимо от V, и это определение можно считать более простым и не требующим задания нулевой точки, от которой отсчитывается V, что иногда связано с весьма тонкими вопросами. В самом деле, функция e^φ может существовать даже тогда, когда определение V становится неприемлемым для практических нужд, ибо содержащийся в нем интеграл расходится.

Дело обстоит совершенно иначе, если за независимую переменную принимается температура и если следует рассмотреть систему, заданную своей температурой и значениями внешних координат. В этом случае состояние системы также не определено однозначно, и ансамбль фаз будет представлять это состояние лучше, чем отдельная фаза. Какова же природа ансамбля, наилучшим образом представляющего это неоднозначно определенное состояние?

Когда мы хотим сообщить телу определенную температуру, мы помещаем его в термостат соответствующей температуры, а когда решаем, что установилось так называемое тепловое равновесие, то говорим, что тело имеет ту же температуру, что и термостат. Возможно, мы помещаем в термостат и второе тело некоторого стандартного вида, называемое термометром, и тогда говорим, что первое тело, термостат и термометр имеют одинаковую температуру.

Но в таких условиях тело, так же как и термостат и термометр, даже если они полностью изолированы от внешних воздействий (что удобно предположить при теоретическом рассмотрении), будут непрерывно изменяться по фазе и по энергии, а также в других отношениях, хотя наши средства наблюдения недостаточно тонки для того, чтобы зарегистрировать эти изменения.

Последовательность фаз, которую с течением времени пробегает такая полная система, может зависеть не только от энергии, но и от начальной фазы. В подобных случаях ансамбль, который отвечает микроканоническому распределению полной системы и который образован всевозможными временны́ми ансамблями, взятыми в пропорции, представляющейся наименее произвольной, отражает влияние термостата лучше, чем ансамбль для одного момента времени. Действительно, ансамбль для единственного момента, если он к тому же не является микроканоническим, представляет собой слишком плохо определенное понятие, чтобы его можно было использовать в общих исследованиях. Поэтому, считая, что тело помещено в термостат, мы сосредоточим наше внимание на полученном таким образом микроканоническом ансамбле фаз.

Если теперь предположить, что количество вещества в термостате увеличивается, то флюктуации энергии тела и термометра в таком микроканоническом ансамбле будут возрастать, хотя и не беспредельно. По мере того, как термостат увеличивается, флюктуации энергии термостата, рассматриваемые в сравнении с его полной энергией, неограниченно уменьшаются и в известном смысле становятся пренебрежимо малыми, когда термостат становится достаточно большим. При неограниченном увеличении термостата распределение ансамбля фаз тела, а также и термометра приближаются к некоторой универсальной форме. Легко показать, что эта предельная форма представляет собой распределение, которое ранее было описано как каноническое.

Обозначим через ε энергию полной системы, состоящей из упомянутого тела, термостата и термометра (если таковой имеется), и предположим сначала, что эта система распределена канонически с модулем Θ. По формуле (205) имеем

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \Theta \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial \Theta},$$

и поскольку

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{n}{2}\Theta,$$

то

$$\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta} = \frac{n}{2}\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\bar{\varepsilon}_p}.$$

Если обозначить через $\Delta\varepsilon$ среднеквадратичную флюктуацию, то

$$(\Delta\varepsilon)^2 = \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}.$$

Если положить

$$\Delta\Theta = \frac{\partial\Theta}{\partial\bar{\varepsilon}}\Delta\varepsilon,$$

то $\Delta\Theta$ будет приближенно соответствовать приращению Θ, которое должно вызывать увеличение средней энергии на величину, равную среднеквадратичной флюктуации. Теперь наши уравнения дают

$$(\Delta\Theta)^2 = \frac{2\Theta^2}{n}\frac{\partial\bar{\varepsilon}_p}{\partial\bar{\varepsilon}},$$

откуда видно, что, увеличивая термостат, можно неограниченно уменьшать $\Delta\Theta$.

Рассматриваемый канонический ансамбль образован бесконечным числом микроканонических ансамблей, которые отличаются друг от друга только различными значениями энергии, постоянными в каждом из них. Если рассмотреть отдельно фазы первого тела, встречающиеся в каноническом ансамбле полной системы, то эти фазы образуют канонический ансамбль с тем же самым модулем. Этот канонический ансамбль фаз первого тела состоит из частей, принадлежащих различным микроканоническим ансамблям, на которые подразделен канонический ансамбль, описывающий полную систему.

Теперь представим себе, что модуль основного канонического ансамбля увеличился на $2\Delta\Theta$, а средняя энергия — на $2\Delta\varepsilon$. Модуль канонического ансамбля фаз первого тела, рассматриваемого в отдельности, возрастает на $2\Delta\Theta$. Можно считать, что энергия каждого из бесконечного числа микроканонических ансамблей, на которые мы подразделили основной канонический ансамбль, увеличивается на $2\Delta\varepsilon$. Посмотрим теперь, какие изменения происходят в ансамблях фаз первого тела, содержащихся в этих микроканонических ансамблях. Можно предположить, что все они будут изменяться примерно одинаковым образом, так как все различия, которые принимаются во внимание, можно считать малыми. Следовательно, канонический ансамбль, образованный всеми ими, взятыми в совокупности, будет изменяться точно так же. Но нам известно, как изменяется этот ансамбль: его модуль возрастает на $2\Delta\Theta$, т. е. на величину, которая обращается в нуль, когда термостат неограниченно увеличивается.

Следовательно, в случае бесконечно большого термостата увеличение энергии одного из микроканонических ансамблей на $2\Delta\varepsilon$ оказывает исчезающе малое влияние на распределение по энергиям фаз первого тела, которое находится в термостате. Но величина $2\Delta\varepsilon$ превосходит среднюю разность

энергий в микроканонических ансамблях. Поэтому распределение этих фаз по энергиям будет одним и тем же в различных микроканонических ансамблях, и, следовательно, оно должно быть каноническим, точно так же как и распределение ансамбля, который они образуют в совокупности [83].

Основной вывод из этих рассуждений можно сформулировать как следующую общую теорему: если система с большим числом степеней свободы распределена по фазам микроканонически, то любая ее достаточно малая часть может рассматриваться как канонически распределенная по фазам [84].

По всей видимости, отсюда следует, что канонический ансамбль фаз наилучшим образом отвечает (с точностью, необходимой для строгого математического исследования) понятию тела с заданной температурой, если только понимать под этим такое состояние тела, которое создается процессами, реально используемыми в физике для достижения заданной температуры. Поскольку при увеличении термостата растут флюктуации, относящиеся к телу, можно освободиться от всего произвола, присущего ансамблю фаз, который должен представлять понятие тела данной температуры, сделав термостат бесконечно большим, что и приводит нас к каноническому распределению.

Сопоставление температуры и энтропии с их аналогами в статистической механике было бы неполным без рассмотрения их отличий в отношении единиц измерения и начал отсчета, а также чисел, используемых для их представления. Если применить понятия статистической механики к таким телам, которые обычно рассматриваются в термодинамике и для которых кинетическая энергия имеет тот же порядок величины, что и единица измерения энергии, а число степеней свободы огромно, то Θ, $d\varepsilon/d \ln V$ и $d\varepsilon/d\varphi$ будут иметь тот же порядок величины, что и $1/n$, а $\ln V$, φ и переменная часть $\overline{\eta}$ будут иметь тот же порядок величины, что и n[85]. Поэтому если эти величины и соответствуют в некотором смысле понятиям температуры и энтропии, то они, тем не менее, не будут измеряться в единицах, имеющих обычный порядок величины; это обстоятельство необходимо иметь в виду при определении того, какие величины можно считать недоступными человеческому наблюдению.

Далее, ничто не препятствует нам предположить, что энергия и время в наших статистических формулах измеряются в единицах, удобных для физических целей. Но если эти единицы выбраны, то численные значения Θ, $d\varepsilon/d \ln V$, $d\varepsilon/d\varphi$, $\overline{\eta}$, $\ln V$ и φ полностью определены [86], и чтобы сравнить их

[83] Чтобы в должной мере оценить эти рассуждения, следует отдать себе отчет в том, что разности энергий, встречающиеся в каноническом ансамбле фаз первого тела, отнюдь не считаются исчезающе малыми величинами. Чтобы уяснить это до конца, представим себе, что наше восприятие является столь тонким, что эти разности кажутся нам большими. Тем не менее мы не сможем заметить различий в энергиях фаз, принадлежащих различным микроканоническим ансамблям, если только термостат достаточно велик.

[84] Предполагается (причем без этого предположения теорема не будет иметь четкого смысла), что этой части рассматриваемого ансамбля можно приписать собственную энергию.

[85] См. уравнения (124), (288), (289) и (314), а также с. 431.

[86] Выбор единицы времени влияет только на три последние величины, вводя в них аддитивные постоянные, не дающие никакого вклада так же, как и аддитивная постоянная в выражении для энтропии, если со статистическими аналогами сравниваются разности значений энтропии. См. с. 366.

с температурой и энтропией, численные значения которых определяются произвольной единицей, следует умножить значения Θ, $d\varepsilon/d \ln V$, $d\varepsilon/d\varphi$ на некоторую постоянную K и разделить значения $\overline{\eta}$, $\ln V$ и φ на ту же самую постоянную. Эта постоянная одинакова для всех тел и зависит только от единиц, используемых для измерения температуры и энтропии. При выборе обычных единиц она имеет тот же порядок величины, что и число атомов в обычных телах.

Мы не можем определить численное значение K, так как оно зависит от числа молекул в телах, над которыми производятся эксперименты. Однако для уточнения наших представлений мы можем отыскать выражение для этой величины, основанное на весьма правдоподобных допущениях, которое покажет, как можно было бы вычислить ее естественным путем, будь средства наблюдения достаточно тонкими для восприятия отдельных молекул.

Если единичная масса одноатомного газа содержит ν атомов и если ее можно рассматривать как систему с 3ν степенями свободы (что, по-видимому, справедливо), то при каноническом распределении имеем

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{3}{2}\nu\Theta, \qquad \frac{d\bar{\varepsilon}_p}{d\Theta} = \frac{3}{2}\nu. \tag{491}$$

Если обозначить через T температуру и через c_v — удельную теплоемкость газа при постоянном объеме (или, точнее, предел, к которому стремится удельная теплоемкость при неограниченном разрежении газа), то получим

$$d\varepsilon_p/dT = c_v, \tag{492}$$

поскольку можно считать, что вся энергия газа состоит из одной кинетической. Величину ε_p, фигурирующую в этом уравнении, можно приравнять величине $\bar{\varepsilon}_p$ из предыдущего уравнения, так как в действительности различные индивидуальные значения, из которых построено среднее, в доступных нам наблюдениях выглядят как одинаковые. Это дает

$$d\Theta/dT = 2c_v/3\nu,$$

откуда

$$1/K = 2\,c_v/3\nu. \tag{493}$$

Эту величину физики считают постоянной и не зависящей от типа рассматриваемого одноатомного газа.

Мы можем также выразить величину K в несколько иной форме, соответствующей косвенному методу, которым физики привыкли определять величину c_v. Кинетическая энергия, обусловленная движением центров масс молекул некоторой массы достаточно разреженного газа, равна, как легко показать,

$$^3/_2\, pv,$$

где p и v — давление и объем. Среднее значение той же энергии в каноническом ансамбле, описывающем эту массу газа, равно

$$^3/_2\Theta\nu,$$

где ν — число молекул газа. Приравнивая эти значения, имеем

$$pv = \Theta\nu, \tag{494}$$

откуда

$$1/K = \Theta/T = pv/\nu T. \tag{495}$$

Далее, законы Бойля, Шарля и Авогадро можно выразить уравнением

$$pv = A\nu T, \tag{496}$$

где A — некоторая постоянная, зависящая только от единиц, в которых измеряются энергия и температура. Следовательно, можно назвать $1/K$ постоянной, которая входит в закон Бойля, Шарля и Авогадро, сформулированный для истинного числа молекул данной массы газа.

Поскольку такие числа нам неизвестны, удобнее сформулировать этот закон для относительных величин. Если обозначить через M так называемый молекулярный вес газа, т. е. число, взятое из таблицы чисел, пропорциональных весам различных молекул и атомов, в которой атомный вес одного из элементов, например водорода, условно принят за единицу, то закон Бойля, Шарля и Авогадро можно написать в более удобной форме

$$pv = A'T\frac{m}{M}, \tag{497}$$

где A' — некоторая постоянная и m — масса рассматриваемого газа. Очевидно, что $1/K$ равно произведению этой постоянной на (истинную) массу атома водорода или другого такого атома или молекулы, который можно принять за единицу в таблице молекулярных весов.

В следующей главе мы рассмотрим те видоизменения, которые необходимо произвести в теории равновесия, когда количество вещества, содержащегося в системе, рассматривается как переменное, или если система содержит несколько видов вещества, когда количества веществ различных видов в системе рассматриваются как независимые переменные. Это даст нам еще одну группу переменных в статистическом уравнении, соответствующих переменным термодинамического уравнения расширенного вида.

Глава XV

СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ МОЛЕКУЛ

Природа материальных тел такова, что особый интерес представляет динамика систем, состоящих из большого числа совершенно одинаковых частиц, или, может быть, из большого числа частиц различных сортов, когда все частицы одного сорта абсолютно идентичны. Поэтому мы перейдем к рассмотрению систем, состоящих из таких частиц, независимо от того, много их или мало, и в особенности к рассмотрению статистического равновесия ансамблей таких систем. Одна из модификаций, которую надлежит рассмотреть в отношении таких систем,— это изменение числа частиц различных сортов, содержащихся в этих системах; вопрос о статистическом равновесии двух ансамблей таких систем частично связан с тенденцией частиц различных сортов переходить из одной системы в другую.

Прежде всего следует точно определить, что подразумевается под статистическим равновесием такого ансамбля систем. Сущность статистического равновесия состоит в постоянстве числа систем, находящихся в любых заданных фазовых пределах. Поэтому следует определить, как понимать термин «фаза» в подобных случаях. Если две фазы отличаются только тем, что некоторые совершенно одинаковые частицы поменялись местами в фазовом пространстве, то следует ли рассматривать такие фазы как одинаковые или как различные? Если частицы считаются неразличимыми, то, по всей видимости, духу статистического метода будет соответствовать рассмотрение этих фаз как одинаковых. Фактически мы могли бы утверждать, что в таком ансамбле систем, как рассматриваемый, невозможно идентифицировать частицы различных систем иначе, как по их качественным характеристикам; поэтому если ν частиц одной системы описаны как полностью одинаковые между собой и с ν частицами другой системы, то уже не остается никаких признаков, на которых можно основывать отождествление любой конкретной частицы первой системы с любой конкретной частицей второй. И это было бы справедливо, если бы все системы ансамбля одновременно обладали объективным существованием. Однако это едва ли относится к объектам, рожденным нашим воображением. В случах, которые мы рассматривали, и в случаях, которые будут рассматриваться далее, мы не только можем представить себе движение ансамбля одинаковых систем попросту как всевозможные варианты движения одной системы, но и в действительности мы прибегали к понятию ансамбля систем именно ради более ясного представления всевозможных вариантов движения одной системы. Полное подобие различных частиц системы ничуть не препятствует отождествлению какой-либо конкретной частицы в одном случае с какой-либо конкретной частицей в другом. Этот вопрос следует решать в соответствии с требованиями практического удобства при рассмотрении задач, которыми мы занимаемся.

Цель, поставленная в этой главе, часто будет заставлять нас употреблять термины *фаза*, *фазовая плотность*, *статистическое равновесие* и другие близкие к ним термины в предположении, что фазы *не* изменяются при перестановках одинаковых частиц в фазовом пространстве. Некоторые из наиболее важных вопросов, которых мы коснемся, связаны с фазами, определенными таким образом. Мы назовем их фазами, заданными посредством родовых определений, или, кратко, родовыми фазами. Кроме того, нам придется рассматривать фазы, определенные более узко (так что перестановка одинаковых частиц в фазовом пространстве рассматривается как изменение фазы); мы назовем их фазами, заданными посредством видовых определений, или, кратко, видовыми фазами [33]. Аналитическое описание видовой фазы проще, чем описание родовой фазы. К тому же проще взять кратный интеграл по всевозможным видовым фазам, чем распространить его без повторений на всевозможные родовые фазы.

Очевидно, если ν_1, $\nu_2, \ldots, \nu_h$ — числа молекул различных сортов в произвольной системе, то число видовых фаз, охватываемых одной родовой, равно произведению $\nu_1!\, \nu_2! \ldots \nu_h!$, а плотность вероятности родовой фазы равна сумме плотностей вероятностей тех видовых фаз, которые она порождает. Если все эти плотности равны между собой, то плотность вероятности

родовой фазы равна плотности вероятности видовой фазы, умноженной на $\nu_1!\ \nu_2!\ldots\nu_h!$. Очевидно также, что статистическое равновесие относительно родовых фаз может существовать и без статистического равновесия относительно видовых фаз, но не vice versa.

Аналогичные вопросы возникают и в том случае, если отдельная частица способна занимать несколько эквивалентных положений. Изменится ли фаза при замене одного из этих положений на другое? Вполне естественно и логично было бы считать, что видовая фаза изменится, а родовая останется неизменной. Число видовых фаз, содержащихся в родовой фазе, равнялось бы тогда $\nu_1!\ \varkappa_1^{\nu_1}\ldots\nu_h!\ \varkappa_h^{\nu_h}$, где через $\varkappa_1, \ldots, \varkappa_h$ обозначены числа эквивалентных положений, в которых могут находиться частицы различных сортов. Случай, когда одно из этих чисел бесконечно, требовал бы особого внимания. Отсюда не очевидно, что возникающие при таком подходе усложнения формул компенсируются хоть каким-то реальным преимуществом. Причина заключается в том, что в задачах, представляющих реальный интерес, эквивалентные положения частицы всегда будут равновероятными. В связи с этим эквивалентные положения одной и той же частицы совершенно не похожи на $\nu!$ различных способов, которыми ν частиц можно распределить по ν различным положениям. Поэтому далее будет подразумеваться, что различные положения одной и той же частицы, несмотря на их физическую эквивалентность, следует рассматривать не только как различные видовые фазы, но и как различные родовые фазы. Итак, число видовых фаз, содержащихся в одной родовой фазе, всегда равно произведению $\nu_1!\ \nu_2!\ \ldots\ \nu_h!$.

Вместо того чтобы рассматривать, как в предыдущих главах, ансамбли, образованные системами, различающимися только своими фазами, будем теперь предполагать, что системы, составляющие ансамбль, состоят из частиц различных сортов и что они различаются не только своими фазами, но, кроме того, и числами содержащихся в них частиц. Как и ранее, предполагается, что внешние координаты всех систем в ансамбле имеют одинаковые значения, и если они изменяются, то совместно. Для отличия такой ансамбль можно назвать *большим ансамблем*, а тот ансамбль, системы которого различаются только своими фазами,— *малым ансамблем*. Большой ансамбль, следовательно, состоит из множества малых ансамблей. Ансамбли, которые мы рассматривали до сих пор, являлись малыми ансамблями.

Пусть $\nu_1, \ldots, \nu_h$ — числа частиц различных сортов, содержащихся в системе, ε — ее энергия и $q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$ — ее координаты и импульсы. Если частицы являются материальными точками, то число координат (n) системы будет равно $3\nu_1 + \ldots + 3\nu_h$. Однако если природа частиц не столь проста и если, например, их следует рассматривать как твердые тела, для которых необходимо учитывать ориентацию, или если каждая из них состоит из нескольких атомов и имеет более трех степеней свободы, то число координат системы будет равно сумме чисел $\nu_1, \ldots, \nu_h$, каждое из которых следует умножить на число степеней свободы, связанное с соответствующим сортом частиц.

Рассмотрим ансамбль, в котором число систем, содержащих $\nu_1, \ldots, \nu_h$ частиц различных сортов и обладающих координатами и импульсами, заклю-

ченными в пределах q_1 и q_1+dq_1, p_1 и p_1+dp_1 и т. д., задается выражением

$$\frac{N}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}\right)dp_1\ldots dq_n, \qquad (498)$$

где N, Ω, Θ, μ_1, . . ., μ_h — постоянные, причем через N обозначено полное число систем в ансамбле. Очевидно, что выражение

$$\frac{N}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}\right) \qquad (499)$$

представляет собой фазовую плотность ансамбля, отвечающую указанным фазовым пределам, т. е. плотность видовых фаз. Следовательно, выражение

$$\frac{1}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}\right) \qquad (500)$$

является плотностью вероятности видовой фазы. Очевидно, что оно имеет одно и то же значение для всех $\nu_1!\ldots\nu_h!$ фаз, получающихся перестановками частиц каждого из сортов. Плотность вероятности родовой фазы будет в $\nu_1!\ldots\nu_h!$ раз больше, а именно, она равна

$$\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}\right). \qquad (501)$$

Мы скажем, что описанный ансамбль *распределен канонически*, и назовем постоянную Θ его модулем [34]. Очевидно, он является тем самым ансамблем, который был назван большим. В соответствии с определениями главы IV малые ансамбли, из которых он состоит, распределены канонически, поскольку в каждом из них выражение

$$\frac{1}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h}{\Theta}\right) \qquad (502)$$

постоянно. Следовательно, большой ансамбль находится в статистическом равновесии по отношению к видовым фазам.

Если некоторый ансамбль, все равно, большой или малый, совпадает, если речь идет о родовых фазах, с ансамблем, распределенным канонически, то мы скажем, что он распределен по родовым фазам канонически. Этот ансамбль, очевидно, находится в статистическом равновесии по отношению к родовым фазам, хотя может и не быть в равновесии по отношению к видовым фазам.

Если обозначить через H показатель вероятности родовой фазы в большом ансамбле, то в случае канонического распределения получим

$$\mathrm{H}=\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}. \qquad (503)$$

Заметим, что H является линейной функцией ε и $\nu_1,\ldots,\nu_h$; и наоборот, если показатель вероятности родовой фазы в большом ансамбле является линейной функцией $\varepsilon,\nu_1,\ldots,\nu_h$, то ансамбль распределен по родовым фазам канонически.

Можно считать, что постоянная Ω определяется уравнением

$$N=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}}\cdots\int\frac{N}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}\right)dp_1\ldots dq_n, \tag{504}$$

или

$$e^{-\Omega/\Theta}=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{1}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h}{\Theta}\right)\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}}\cdots\int e^{-\varepsilon/\Theta}\,dp_1\ldots dq_n, \tag{505}$$

где кратная сумма, обозначенная через $\sum\limits_{\nu_1}\ldots\sum\limits_{\nu_h}$, содержит все члены, которые получаются, если придавать каждому из символов $\nu_1,\ldots\nu_h$ все целые значения, начиная с нуля, и кратный интеграл (вычисляемый отдельно для каждого члена кратной суммы) распространен на все (видовые) фазы системы с определенными числами частиц различных сортов. Кратный интеграл в последнем уравнении равен величине, которая обозначалась ранее как $e^{-\psi/\Theta}$ (см. уравнение (92)). Поэтому можно написать

$$e^{-\Omega/\Theta}=\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\frac{1}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\exp\left(\frac{\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}\right). \tag{506}$$

Необходимо отметить, что среди суммируемых членов имеется член, в котором все символы $\nu_1,\ldots\nu_h$ равны нулю. Следовательно, в некотором смысле мы должны признать существование системы, не содержащей ни одной частицы, которая, будучи бесплодна сама по себе в качестве объекта исследования, все же не может быть исключена из рассмотрения, ибо является частным случаем системы с переменным числом частиц. В этом случае энергия ε является постоянной, а интегрирование отсутствует. Следовательно, имеем [87]

$$e^{-\psi/\Theta}=e^{-\varepsilon/\Theta},\quad \text{т. е.}\quad \psi=\varepsilon.$$

Разумеется, в этом случае ε_p равно нулю. Но величина ε_q содержит произвольную постоянную, которую обычно определяют из соображений удобства, так что ε_q и ε не обязательно обращаются в нуль вместе с $\nu_1,\ldots,\nu_h$.

Если $-\Omega$ становится бесконечным, то наши формулы теряют смысл. При рассмотрении канонически распределенных малых ансамблей мы уже обнаружили необходимость исключить случаи, в которых $-\psi$ обладает бесконечным значением [88]. Благодаря этим исключениям $-\psi$ и в данном случае будет конечным при любых конечных $\nu_1,\ldots,\nu_h$. Но при этом кратная сумма вида (506) не обязательно становится конечной. Можно,

---

[87] Этот вывод может показаться немного натянутым. Нельзя считать исходное определение ψ корректным, если система не имеет ни одной степени свободы. Следовательно, эти уравнения скорее можно рассматривать как определение ψ для такого случая.

[88] См. гл. IV, с. 376—377.

однако, заметить, что если для всех значений $\nu_1, \ldots, \nu_h$

$$-\psi \leqslant c_0 + c_1\nu_1 + \ldots + c_h\nu_h, \tag{507}$$

где $c_0, c_1, \ldots, c_h$ — постоянные, которые могут зависеть от Θ, то

$$e^{-\Omega/\Theta} \leqslant \sum_{\nu_1} \ldots \sum_{\nu_h} \frac{1}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{c_0 + (\mu_1 + c_1)\nu_1 + \ldots + (\mu_h + c_h)\nu_h}{\Theta}\right),$$

т. е.

$$e^{-\Omega/\Theta} \leqslant e^{c_0/\Theta} \sum_{\nu_1} \frac{\exp\left(\frac{\mu_1 + c_1}{\Theta}\nu_1\right)}{\nu_1!} \ldots \sum_{\nu_h} \frac{\exp\left(\frac{\mu_h + c_h}{\Theta}\nu_h\right)}{\nu_h},$$

т. е.

$$e^{-\Omega/\Theta} \leqslant e^{c_0/\Theta} e^{(e^{(\mu_1+c_1)/\Theta})} \ldots e^{(e^{(\mu_h+c_h)/\Theta})},$$

т. е.

$$-\Omega/\ni \leqslant \frac{c_0}{\Theta} + e^{(\mu_1+c_1)/\Theta} + \ldots + e^{(\mu_h+c_h)/\Theta}. \tag{508}$$

Следовательно, значение $-\Omega$ будет конечным, если выполняется неравенство (507). Поэтому, предполагая, что $-\Omega$ конечно, мы, по всей видимости, не исключаем из рассмотрения ни одного случая, аналогичного встречающимся в природе [89].

Описанный ансамбль интересен тем, что он может находиться в статистическом равновесии по отношению к обмену энергией и к обмену частицами с другими большими ансамблями, распределенными канонически с такими же модулями Θ и коэффициентами $\mu_1, \ldots, \mu_h$ в таких условиях, когда возможен обмен энергией и частицами, и если равновесие не могло бы существовать при неодинаковых значениях этих констант в двух ансамблях.

По отношению к обмену энергией ситуация в точности такая же, как и в случае малых ансамблей, рассмотренных в главе IV, и не требует специального рассмотрения. Вопрос об обмене частицами до некоторой степени аналогичен, и его можно рассмотреть весьма сходным образом. Предположим, что у нас имеются два больших ансамбля, канонически распределенные по видовым фазам и обладающие одинаковыми значениями модулей и коэффициентов $\mu_1, \ldots, \mu_h$; рассмотрим ансамбль всех систем, получающихся объединениями каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго.

Плотность вероятности произвольной родовой фазы в первом ансамбле можно записать в виде

$$\exp\left(\frac{\Omega' + \mu_1\nu_1' + \ldots + \mu_h\nu_h' - \varepsilon'}{\Theta}\right); \tag{509}$$

---

[89] Если внешние координаты задают объем, в котором находится система, то неравенство, противоположное (507), означало бы, что можно получить бесконечно большую работу, поместив бесконечное количество вещества в конечный объем.

тогда плотность вероятности произвольной видовой фазы будет равна

$$\frac{1}{\nu_1'!\ldots\nu_h'!}\exp\left(\frac{\Omega'+\mu_1\nu_1'+\ldots+\mu_h\nu_h'-\varepsilon'}{\Theta}\right), \tag{510}$$

поскольку каждая родовая фаза содержит в себе $\nu_1'!\ldots\nu_h'!$ видовых фаз. Во втором ансамбле плотности вероятностей родовых и видовых фаз будут равны

$$\exp\left(\frac{\Omega''+\mu_1\nu_1''+\ldots+\mu_h\nu_h''-\varepsilon''}{\Theta}\right) \tag{511}$$

и

$$\frac{1}{\nu_1''!\ldots\nu_h''!}\exp\left(\frac{\Omega''+\mu_1\nu_1''+\ldots+\mu_h\nu_h''-\varepsilon''}{\Theta}\right). \tag{512}$$

Плотность вероятности родовой фазы третьего ансамбля, образованного системами, которые получаются, если рассматривать объединение каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго как новую систему, равна произведению плотностей вероятностей родовых фаз объединяемых систем и, следовательно, выражается формулой

$$\exp\left(\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\ldots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}\right), \tag{513}$$

где $\Omega'''=\Omega'+\Omega''$, $\varepsilon'''=\varepsilon'+\varepsilon''$, $\nu_1'''=\nu_1'+\nu_1''$, ... Заметим, что ν_1''', ν_2''', ... представляют собой числа частиц различных сортов в третьем ансамбле, а ε''' — его энергию; кроме того, Ω''' — постоянная. Итак, третий ансамбль распределен по родовым фазам канонически.

Если бы все системы третьего ансамбля, имеющие одну и ту же родовую фазу, были равномерно распределены по $\nu_1'''!\ldots\nu_h'''!$ видовым фазам, содержащимся в этой родовой фазе, то плотность вероятности видовой фазы равнялась бы

$$\frac{1}{\nu_1'''!\ldots\nu_h'''!}\exp\left(\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\ldots+\mu_h\nu'''-\varepsilon'''}{\Theta}\right). \tag{514}$$

В действительности, однако, плотность вероятности любой видовой фазы, имеющейся в третьем ансамбле, равна

$$\frac{1}{\nu_1'!\ldots\nu_h'!\,\nu_1''!\ldots\nu_h''!}\exp\left(\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\ldots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}\right) \tag{515}$$

и получается перемножением плотностей вероятностей видовых фаз первого и второго ансамблей. Различие между формулами (514) и (515) обусловлено тем, что родовые фазы, к которым относится (513), содержат в себе не только те видовые фазы, которые существуют в третьем ансамбле и имеют плотность вероятности (515), но, кроме того, и все видовые фазы, получающиеся из них путем обмена одинаковыми частицами между объединяемыми системами. Плотность вероятности этих фаз, очевидно, равна нулю, так как их нет в рассматриваемом ансамбле.

Далее, этот третий ансамбль, так же как и образующие его ансамбли, находится в статистическом равновесии по отношению к видовым и к родовым фазам. Это статистическое равновесие существует независимо от равенства модулей и коэффициентов $\mu_1, \ldots, \mu_h$ первого и второго ансамблей и определяется только тем фактом, что два исходных ансамбля по отдельности находятся в статистическом равновесии и что между ними не существует взаимодействия, так что объединение двух ансамблей в третий является чисто номинальной операцией, не приводящей ни к какой физической связи между ними. Такая независимость систем, физически обусловленная силами, препятствующими переходу частиц из одной системы в другую или попаданию в область взаимодействия, математически представляется бесконечными значениями энергии для частиц, которые находятся в пространстве, разделяющем системы. Это (разделяющее) пространство можно назвать диафрагмой.

Если теперь предположить, что при объединении систем исходных ансамблей эти силы изменяются так, что энергия уже не является бесконечной для частиц во всем пространстве, образующем диафрагму, а уменьшается в некоторой части этого пространства настолько, что частицы получают возможность переходить из одной системы в другую, то функция ε''', определяющая энергию объединенных систем, изменится, и равенство $\varepsilon''' = \varepsilon' + \varepsilon''$ перестанет выполняться. Далее, если бы плотность вероятности третьего ансамбля выражалась формулой (513) с новой функцией ε''', то мы имели бы статистическое равновесие по отношению к родовым фазам, но не по отношению к видовым. Однако это приводит лишь к незначительному изменению распределения третьего ансамбля [90] — изменению, заключающемуся в добавлении сравнительно малого числа систем, обменивающихся частицами, к огромному числу систем, полученных при объединении исходных ансамблей. Отличие ансамбля, который находился бы в статистическом равновесии, от ансамбля, полученного объединением двух исходных ансамблей, можно сделать сколько угодно малым, если частицы сохраняют возможность переходить из одной системы в другую. В этом смысле можно сказать, что ансамбль, образованный объединением двух исходных ансамблей, все же можно считать находящимся в состоянии (приближенного) статистического равновесия по отношению к родовым фазам, если частицам была предоставлена возможность переходов между объединяемыми системами, вследствие чего статистическое равновесие по отношению к видовым фазам полностью исчезло; кроме того, исчезло бы равновесие и по отношению к родовым фазам, не будь исходные ансамбли распределены по ним канонически с одними и теми же значениями Θ и $\mu_1, \ldots, \mu_h$.

Очевидно также, что такие соображения применимы к частицам каждого сорта. Можно уменьшить энергию в пространстве, образующем дифрагму, для частиц одного сорта, не меняя ее для других. Это условие является математическим выражением «полупроницаемости» диафрагмы. Если диафрагма проницаема только для частиц, обозначенных индексом $(\ )_1$, то условие,

[90] Поскольку речь зашла о распределении, необходимо отметить, что практически нет различий между бесконечными и очень большими значениями ε (для некоторых фаз), так как первые приводят к полному, а вторые — к почти полному исключению рассматриваемых фаз. Следовательно, бесконечно большое изменение ε (для некоторых фаз) может вызвать исчезающе малое изменение распределения.

необходимое для статистического равновесия, будет выполняться только тогда, когда μ_1 и Θ имеют одинаковые значения в обоих ансамблях, хотя остальные коэффициенты $\mu_2, \ldots, \mu_h$ могут быть различными.

Рассмотренное важное свойство канонически распределенных больших ансамблей дает основание для более детального изучения природы этих ансамблей. В особенности интересны относительные числа систем в различных малых ансамблях, образующих большой ансамбль, а также средние значения некоторых наиболее важных величин в большом ансамбле и средние квадраты отклонений от этих средних значений.

Вероятность того, что некоторая система, случайно выбранная из канонически распределенного большого ансамбля, будет содержать точно $\nu_1, \ldots, \nu_h$ частиц различных сортов, выражается кратным интегралом

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}\right) \frac{dp_1 \ldots dq_n}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \tag{516}$$

или

$$\frac{1}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}\right). \tag{517}$$

Это выражение можно назвать вероятностью реализации малого ансамбля с набором $(\nu_1, \ldots, \nu_h)$. Сумма всех таких вероятностей, очевидно, равна единице. Иными словами,

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{1}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}\right) = 1, \tag{518}$$

что согласуется с (506).

Среднее значение по большому ансамблю любой величины u дается формулой

$$\bar{u} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int u \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}\right) \frac{dp_1 \ldots dq_n}{\nu_1! \ldots \nu_h!}. \tag{519}$$

Если u зависит только от $\nu_1, \ldots, \nu_h$, т. е. если u имеет одинаковое значение во всех системах любого из малых ансамблей, то последняя формула сводится к

$$\bar{u} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{u}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}\right). \tag{520}$$

Далее, если обозначить через $\bar{u}\,|_{\text{grand}}$ и $\bar{u}\,|_{\text{petit}}$ средние по большому и малому ансамблям, то получим

$$\bar{u}\,|_{\text{grand}} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{\bar{u}\,|_{\text{petit}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}\right). \tag{521}$$

В этой главе, где рассматриваются большие ансамбли, через $\bar{u}$ всегда обозначается среднее по большому ансамблю. В предыдущих главах через $\bar{u}$ всегда обозначалось среднее по малому ансамблю.

Из уравнения (505), записанного в несколько иной форме, а именно

$$e^{-\Omega/\Theta} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} \exp\left(\frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}\right) \frac{dp_1 \ldots dq_n}{\nu_1! \ldots \nu_h!}, \tag{522}$$

следует, что Ω является функцией Θ и $\mu_1, \ldots, \mu_h$, а также внешних координат a_1, a_2 и т. д., которые неявно содержатся в ε. Если мы продифференцируем это уравнение, считая переменными все эти величины, то получим

$$e^{-\Omega/\Theta}\left(-\frac{d\Omega}{\Theta} + \frac{\Omega}{\Theta^2}\,d\Theta\right) =$$

$$= -\frac{d\Theta}{\Theta^2} \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} \frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}\right) dp_1 \ldots$$

$$\ldots dq_n + \frac{d\mu_1}{\Theta} \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} \frac{\nu_1}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}\right) dp_1 \ldots dq_n + \ldots$$

$$\ldots - \frac{da_1}{\Theta} \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \underset{\text{фазы}}{\overset{\text{все}}{\int \cdots \int}} \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1} \exp\left(\frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}\right) \frac{dp_1 \ldots dq_n}{\nu_1! \ldots \nu_h!} - \ldots \tag{523}$$

Умножая обе части этого уравнения на $e^{\Omega/\Theta}$ и обозначая, как обычно, через A_1, A_2, ... величины $-\partial\varepsilon/\partial a_1$, $-\partial\varepsilon/\partial a_2$, ..., в силу определения (519) получаем

$$-\frac{d\Omega}{\Theta} + \frac{\Omega}{\Theta^2}\,d\Theta = -\frac{d\Theta}{\Theta^2}(\mu_1\bar{\nu}_1 + \ldots + \mu_h\bar{\nu}_h - \bar{\varepsilon}) + \frac{d\mu_1}{\Theta}\bar{\nu}_1 +$$
$$+ \frac{d\mu_2}{\Theta}\bar{\nu}_2 + \ldots + \frac{da_1}{\Theta}\bar{A}_1 + \frac{da_2}{\Theta}\bar{A}_2 + \ldots, \tag{524}$$

т. е.

$$d\Omega = \frac{\Omega + \mu_1\bar{\nu}_1 + \ldots + \mu_h\bar{\nu}_h - \bar{\varepsilon}}{\Theta}\,d\Theta - \sum \bar{\nu}_1\,d\mu_1 - \sum \bar{A}_1\,da_1. \tag{525}$$

Поскольку уравнение (503) дает

$$\frac{\Omega + \mu_1\bar{\nu}_1 + \ldots + \mu_h\bar{\nu}_h - \bar{\varepsilon}}{\Theta} = \overline{\mathrm{H}}, \tag{526}$$

предыдущее уравнение можно записать в виде

$$d\Omega = \overline{\mathrm{H}}\,d\Theta - \Sigma\bar{\nu}_1 d\mu_1 - \Sigma\bar{A}_1 da_1. \tag{527}$$

Кроме того, уравнение (526) дает

$$d\Omega + \Sigma\mu_1 d\bar{\nu}_1 + \Sigma\bar{\nu}_1 d\mu_1 - d\bar{\varepsilon} = \Theta\,d\overline{\mathrm{H}} + \overline{\mathrm{H}}\,d\Theta. \tag{528}$$

Исключая из последних уравнений $d\Omega$, получаем

$$d\bar{\varepsilon} = -\Theta d\overline{\mathrm{H}} + \Sigma\mu_1 d\bar{\nu}_1 - \Sigma\bar{A}_1 da_1. \tag{529}$$

Полагая

$$\psi = \bar{\varepsilon} + \Theta\overline{\mathrm{H}}, \tag{530}$$

$$d\psi = d\varepsilon + \Theta d\overline{\mathrm{H}} + \overline{\mathrm{H}} d\Theta, \tag{531}$$

имеем

$$d\psi = \overline{\mathrm{H}} d\Theta + \Sigma\mu_1 d\bar{\nu}_1 - \Sigma\bar{A}_1 da_1. \tag{532}$$

Соответствующие термодинамические уравнения имеют вид

$$d\varepsilon = Td\eta + \Sigma\mu_1 dm_1 - \Sigma A_1 da_1, \tag{533}$$

$$\psi = \varepsilon - T\eta, \tag{534}$$

$$d\psi = -\eta dT + \Sigma\mu_1 dm_1 - \Sigma A_1 da_1. \tag{535}$$

Они получаются из термодинамических уравнений (114) и (117) добавлением членов, необходимых для учета изменений количеств m_1, m_2, ..., различных веществ, из которых состоит тело. Соответствие между этими уравнениями является наиболее полным, если вещество компонентов измеряется в таких единицах, что m_1, m_2,... пропорциональны числам молекул или атомов различных сортов. Величины μ_1, μ_2, ... в этих термодинамических уравнениях могут быть определены как производные с помощью любого из уравнений, в которых они содержатся [91].

Если сравнить статистические уравнения (529) и (532) с уравнениями (114) и (112), приведенными в главе IV и изученными в главе XIV в качестве аналогов термодинамических уравнений, то обнаружится, что между ними имеется существенное различие. Помимо членов, соответствующих дополнительным членам в термодинамических уравнениях этой главы, и помимо того, что в одном случае средние берутся по большому ансамблю, а в другом — по малому, аналоги энтропии H и η совершенно различны как по своему определению, так и по величине. Мы вернемся к этому вопросу после определения порядка величины обычных флюктуаций переменных $\nu_1, \ldots, \nu_h$.

Дифференцируя уравнения (518) по μ_1 и умножая его на Θ, получаем

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu_1} + \nu_1\right) \frac{1}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}\right) = 0, \tag{536}$$

откуда $\partial\Omega/\partial\mu_1 = -\bar{\nu}_1$, что согласуется с (527). Снова дифференцируя по μ_1 или по μ_2 и полагая

$$\partial\Omega/\partial\mu_1 = -\bar{\nu}_1, \quad \partial\Omega/\partial\mu_2 = -\bar{\nu}_2,$$

получаем

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1^2} + \frac{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2}{\Theta}\right) \frac{1}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \exp\left(\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}\right) = 0, \tag{537}$$

[91] Ср. Trans. Connect. Acad., 3, p. 116 и далее.

$$\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1\partial\mu_2}+\frac{(\nu_1-\bar{\nu}_1)(\nu_2-\bar{\nu}_2)}{\Theta}\right)\frac{1}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\times$$
$$\times\exp\left(\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}\right)=0. \tag{538}$$

Левые части этих уравнений представляют собой средние значения величин, заключенных во внешних скобках. Следовательно, имеем

$$\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}=\overline{\nu_1^2}-\bar{\nu}_1^2=-\Theta\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1^2}=\Theta\frac{\partial\bar{\nu}_1}{\partial\mu_1}, \tag{539}$$

$$\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)(\nu_2-\bar{\nu}_2)}=\overline{\nu_1\nu_2}-\bar{\nu}_1\bar{\nu}_2=-\Theta\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1\partial\mu_2}=\Theta\frac{\partial\bar{\nu}_1}{\partial\mu_2}=\Theta\frac{\partial\bar{\nu}_2}{\partial\mu_1}. \tag{540}$$

С помощью уравнения (539) мы можем получить представление о порядке величины отклонений ν_1 от среднего по ансамблю значения, если это среднее велико. Уравнение (539) можно записать в виде

$$\frac{\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}}{\bar{\nu}_1^2}=\frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^2}\frac{\partial\bar{\nu}_1}{\partial\mu_1}. \tag{541}$$

Вообще говоря, правая часть этого уравнения будет мала, если $\bar{\nu}_1$ велико. Большие значения правой части не обязательно исключаются, но они должны лежать в очень узких пределах по μ_1. Ибо если для всех значений μ_1, лежащих между μ_1' и μ_1'',

$$\frac{\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}}{\bar{\nu}_1^2}>\frac{1}{\sqrt{\bar{\nu}_1}}, \tag{542}$$

то для этих значений μ_1

$$\frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^{3/2}}d\bar{\nu}_1>d\mu_1 \tag{543}$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{2}\Theta\left(\frac{1}{\sqrt{\bar{\nu}_1'}}-\frac{1}{\sqrt{\bar{\nu}_1''}}\right)>\mu_1''-\mu_1'. \tag{544}$$

Поэтому численно разность $\mu_1''-\mu_1'$ очень мала. Чтобы уяснить себе важность такой разности, заметим, что в формуле (498) μ_1 умножается на ν_1 и это произведение вычитается из энергии. Следовательно, могут быть важными даже весьма малые изменения μ_1. Однако, поскольку $\nu_1\Theta$ всегда меньше (средней) кинетической энергии системы, неравенство (544) означает, что мы можем рассматривать разность $\mu_1''-\mu_1'$ как несущественную величину даже в том случае, когда она умножается на $\bar{\nu}_1'$ или $\bar{\nu}_1''$.

Теперь мы получили возможность выяснить основные характеристики такого ансамбля, как рассмотренный здесь канонически распределенный большой ансамбль, относящиеся к доступным для человеческого восприятия свойствам, когда средние числа частиц различных сортов имеют тот же порядок, что и число молекул в телах, являющихся объектом физического исследования.

Несмотря на то что ансамбль содержит системы, числа частиц которых могут изменяться в широчайших пределах, практически эти изменения происходят в столь узких пределах, что они будут незаметными во всех случаях, за исключением случая особых значений постоянных, характеризующих ансамбль. Это исключение в точности соответствует случаю, реализующемуся в природе, когда определенные термодинамические величины, отвечающие Θ, μ_1, $\mu_2, \ldots$ (которые, вообще говоря, задают плотности отдельных переменных компонентов тела), принимают такие значения, что эти плотности определяются неоднозначно, или, иными словами, когда физические условия таковы, что возможно сосуществование различных фаз вещества. За исключением случая этих особых значений, в доступных для нас наблюдениях большой ансамбль не будет отличаться от малого ансамбля, а именно, от любого из содержащихся в нем малых ансамблей, в котором числа ν_1, $\nu_2, \ldots$ лишь незначительно отличаются от своих средних значений.

Сравним теперь величины H и η, средние значения которых (в большом и малом ансамблях соответственно), как мы видели, соответствуют энтропии. Поскольку

$$H = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}$$

и

$$\eta = (\psi - \varepsilon)/\Theta,$$

то

$$H - \eta = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}. \qquad (545)$$

Часть этой разности обусловлена тем фактом, что H относится к родовым фазам, а η — к видовым. Если обозначить чрез $\eta_{\text{род}}$ показатель вероятности родовых фаз в малом ансамбле, то

$$\eta_{\text{род}} = \eta + \ln \nu_1! \ldots \nu_h!, \qquad (546)$$

$$H - \eta = H - \eta_{\text{род}} + \ln \nu_1! \ldots \nu_h!, \qquad (547)$$

$$H - \eta_{\text{род}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta} - \ln \nu_1! \ldots \nu_h!. \qquad (548)$$

Последнее выражение является логарифмом вероятности реализации малого ансамбля с набором $(\nu_1, \ldots, \nu_h)$ [92]. Если положить

$$(\psi_{\text{род}} - \varepsilon)/\Theta = \eta_{\text{род}}, \qquad (549)$$

что соответствует уравнению

$$(\psi - \varepsilon)/\Theta = \eta, \qquad (550)$$

то

$$\psi_{\text{род}} = \psi + \Theta \ln \nu_1! \ldots \nu_h!$$

---

[92] См. формулу (517).

и

$$H - \eta_{\text{род}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi_{\text{род}}}{\Theta}. \tag{551}$$

Эта разность будет иметь максимум при [93]

$$\partial\psi_{\text{род}}/\partial\nu_1 = \mu_1, \qquad \partial\psi_{\text{род}}/\partial\nu_2 = \mu_2 \ldots \tag{552}$$

Отмечая штрихами значения, соответствующие этому максимуму, в случае, когда $\nu_1, \ldots, \nu_h$ имеют тот же порядок величины, что и число молекул в обычных телах, приближенно получаем

$$H - \eta_{\text{род}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi_{\text{род}}}{\Theta} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1' + \ldots + \mu_h\nu_h' - \psi_{\text{род}}'}{\Theta} -$$

$$- \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_1^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta} - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_1\partial\nu_2}\right) \frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta} - \ldots - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_h^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}, \tag{553}$$

$$\exp(H - \eta_{\text{род}}) = \exp\left[C - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_1^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta} - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_1\partial\nu_2}\right)' \frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta} - \ldots \right.$$

$$\left. \ldots - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_h^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}\right], \tag{554}$$

где

$$C = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1' + \ldots + \mu_h\nu_h' - \psi_{\text{род}}}{\Theta} \tag{555}$$

и

$$\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_1', \qquad \Delta\nu_2 = \nu_2 - \nu_2', \ldots \tag{556}$$

Выражение (554) представляет собой вероятность реализации малого ансамбля с набором $(\nu_1, \ldots, \nu_h)$. Вероятность того, что значения $\nu_1, \ldots, \nu_h$ лежат в заданных пределах, выражается кратным интегралом

$$\int \ldots \int \exp\left[C - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_1^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta} - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_1\partial\nu_2}\right)' \frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta} - \ldots \right.$$

$$\left. \ldots - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{род}}}{\partial\nu_h^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}\right] d\nu_1 \ldots d\nu_h. \tag{557}$$

Отсюда видно, что распределение большого ансамбля по значениям $\nu_1, \ldots, \nu_h$, когда числа $\nu_1', \ldots, \nu_h'$ весьма велики, совпадает с «законом распределения ошибок». Этот интеграл, взятый в пределах $\pm\infty$, должен равняться единице. Отсюда

$$e^C \frac{(2\pi\Theta)^{h/2}}{D^{1/2}} = 1, \tag{558}$$

[93] Строго говоря, функция $\psi_{\text{род}}$ определена лишь для целых значений переменных $\nu_1, \ldots, \nu_h$. Тем не менее можно определить ее как непрерывную функцию и для остальных значений этих переменных при помощи любой подходящей интерполяции.

или

$$C = \frac{1}{2} \ln D - \frac{h}{2} \ln (2\pi\Theta), \tag{559}$$

где

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_1^2}\right)' & \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_1 \partial \nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_1 \partial \nu_h}\right)' \\ \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_2 \partial \nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_2^2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_2 \partial \nu_h}\right)' \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_h \partial \nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_h \partial \nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\partial^2 \psi_{\text{род}}}{\partial \nu_h^2}\right)' \end{vmatrix}, \tag{560}$$

т. е.

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \nu_h}\right)' \\ \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \nu_h}\right)' \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \left(\frac{\partial \mu_h}{\partial \nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial \mu_h}{\partial \nu_2}\right)' & \cdots & \left(\frac{\partial \mu_h}{\partial \nu_h}\right)' \end{vmatrix}. \tag{561}$$

С помощью (553) в первом приближении находим

$$\overline{\mathrm{H}} - \bar{\eta}_{\text{род}} = C = \frac{1}{2} \ln D - \frac{h}{2} \ln (2\pi\Theta) \tag{562}$$

и, разделив это выражение на постоянную K[94], приводим его к обычным единицам, в которых измеряется энтропия:

$$\frac{\overline{\mathrm{H}} - \bar{\eta}_{\text{род}}}{K} = \frac{\ln D - h \ln (2\pi\Theta)}{2K}. \tag{563}$$

Эта величина, очевидно, пренебрежимо мала, поскольку K по порядку величины сравнимо с числом молекул в обычных телах. Следует заметить, что через $\bar{\eta}_{\text{род}}$ здесь обозначено среднее по большому ансамблю, тогда как величиной, которую мы хотим сравнить с $\overline{\mathrm{H}}$, является среднее по малому ансамблю. Но мы видели, что в расматриваемом случае большой ансамбль по отношению к доступным нам наблюдениям будет эквивалентен малому ансамблю и, следовательно, этим различием можно пренебречь.

Итак, в рассматриваемом случае разности величин, которые мы можем представить посредством обозначений[95]

$$\overline{\mathrm{H}}_{\text{род}}|_{\text{grand}}, \quad \bar{\eta}_{\text{род}}|_{\text{grand}}, \quad \bar{\eta}_{\text{род}}|_{\text{petit}},$$

[94] См. с. 486—488.

[95] В этом абзаце для большей ясности через $\overline{\mathrm{H}}_{\text{род}}|_{\text{grand}}$ и $\bar{\eta}_{\text{вид}}|_{\text{petit}}$ обозначены величины, которые в других местах обозначались как $\overline{\mathrm{H}}$ и $\bar{\eta}$.

недоступны нашему восприятию. В силу (546)

$$\bar{\eta}_{\text{род}}|_{\text{petit}} - \bar{\eta}_{\text{вид}}|_{\text{petit}} = \nu_1! \ldots \nu_h!,$$

и мы видим, что эта разность постоянна, если числа $\nu_1, \ldots, \nu_h$ не изменяются. Следовательно, при постоянных значениях этих чисел несущественно, какое из средних, $\bar{\eta}_{\text{род}}$ или $\bar{\eta}$, используется для определения энтропии, так как это влияет только на произвольную постоянную интегрирования, которая добавляется к энтропии. Если, однако, числа $\nu_1, \ldots, \nu_h$ изменяются, то использование показателя видовых фаз становится невозможным. В самом деле, принцип, согласно которому энтропия любого тела определена с точностью до произвольной аддитивной постоянной, подлежит ограничению, когда речь идет о различных количествах одного и того же вещества. В этом случае аддитивная постоянная, будучи определена для одного количества вещества, определена тем самым и для всех других количеств этого вещества.

Для разъяснения этого положения предположим, что в соприкасающихся камерах имеются две идентичные жидкие массы. Энтропия целого равна сумме энтропий частей, или удвоенной энтропии одной части. Предположим теперь, что открывается клапан и устанавливается сообщение между камерами. Мы не считаем, что это вызывает изменение энтропии, хотя массы газа или жидкости диффундируют друг в друга, и если бы они были различными, этот процесс привел бы к увеличению энтропии. Поэтому очевидно, что при вычислении энтропии мы должны рассматривать равновесие по отношению к родовым фазам, а не по отношению к видовым, и, следовательно, в качестве эквивалента энтропии следует использовать среднее значение H или $\eta_{\text{род}}$, но не η; исключение представляет термодинамика тел с постоянным числом молекул различных сортов.

ОГЛАВЛЕНИЕ *

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Предисловие 350

Глава I
Основные понятия.
Принцип сохранения фазового объема

Уравнения движения Гамильтона 354
Ансамбль систем, распределенных по фазам 355
Фазовый объем и фазовая плотность 356
Основное уравнение статистической механики 357
Условие статистического равновесия 357
Принцип сохранения фазовой плотности 358
Принцип сохранения фазового объема 359
Гидродинамическая аналогия 359
Фазовый объем как инвариант 360
Размерность фазового объема 361
Различные аналитические выражения основного принципа 362
Плотность вероятности и показатель вероятности фазы 364
Принцип сохранения вероятности фазы 364
Размерность плотности вероятности фазы 366

Глава II
Применение принципа сохранения фазового объема к теории ошибок

Приближенная формула для показателя вероятности фазы 366
Применение принципа сохранения вероятности фазы к нахождению постоянных, содержащихся в этой формуле 368

Глава III
Применение принципа сохранения фазового объема к интегрированию дифференциальных уравнений движения

Случай, когда силы зависят только от координат 370
Случай, когда силы зависят от координат и времени 373

Глава IV
О распределении по фазам, называемом каноническим, для которого показатель вероятности является линейной функцией энергии

Условие статистического равновесия 374
Другие условия, которым должна удовлетворять плотность вероятности 375
Каноническое распределение и его модуль 375

* Приводим оглавление, составленное Гиббсом.

Величина ψ должна быть конечной 376
Модуль канонического распределения имеет те же свойства, что и температура 377
Другие распределения, имеющие аналогичные свойства 378
Распределение, для которого показатель вероятности является линейной функцией энергии и трех компонент момента импульса 379
Случай, когда силы линейно зависят от смещений, а показатель вероятности является линейной функцией энергий нормальных колебаний 380
Дифференциальное уравнение для средних значений в каноническом ансамбле . 383
Это уравнение совпадает по форме с основным дифференциальным уравнением термодинамики 383

Глава V

Средние значения в каноническом ансамбле систем

Случай системы, состоящей из ν материальных точек. Среднее значение кинетической энергии одной точки для заданной конфигурации или для всего ансамбля равно $^3/_2\ \Theta$ 384
Среднее значение полной кинетической энергии для любой заданной конфигурации или для всего ансамбля равно $^3/_2\ \nu\Theta$ 385
Система с n степенями свободы. Среднее значение кинетической энергии для любой заданной конфигурации или для всего ансамбля равно $(n/2)\Theta$ 386
Второе доказательство этого утверждения 387
Распределение канонического ансамбля по конфигурациям 389
Ансамбли, канонически распределенные по конфигурациям 391
Ансамбли, канонически распределенные по скоростям 392

Глава VI

Объем в пространстве конфигураций и объем в пространстве скоростей

Объемы в пространствах конфигураций и скоростей являются инвариантами 393
Размерности этих величин 395
Показатель и плотность вероятности в пространстве конфигураций 395
Показатель и плотность вероятности в пространстве скоростей 397
Размерности этих величин 397
Связь между объемом в пространстве конфигураций и объемом в пространстве скоростей 398
Определения фазового объема и объемов в пространствах конфигураций и скоростей без явного упоминания о системах координат 399

Глава VII

Дальнейшее изучение средних в каноническом ансамбле систем

Второе и третье дифференциальные уравнения для средних значений в каноническом ансамбле 401
Эти уравнения совпадают по форме с термодинамическими уравнениями, сформулированными Клаузиусом 402
Средние квадратичные флюктуации полной, кинетической и потенциальной энергий 404
Эти флюктуации неощутимы для человеческого наблюдения и опыта, если число степеней свободы системы очень велико 405
Средние значения различных степеней энергий 407

Средние значения различных степеней флюктуаций энергий 409
Средние значения сил, действующих на внешние тела 411
Общие формулы для средних в каноническом ансамбле 414

Глава VIII

О некоторых важных функциях, зависящих от энергии системы

Определения. V — фазовый объем, образованный состояниями, энергия которых меньше ε; $\varphi = \ln dV/d\varepsilon$ 416
V_q — конфигурационный объем, образованный состояниями, потенциальная энергия которых меньше ε_q; $\varphi_q = \ln dV_q/d\varepsilon_q$ 417
V_p— объем пространства скоростей, образованный состояниями, кинетическая энергия которых меньше ε_p; $\varphi_p = \ln dV_p/d\varepsilon_p$ 419
Вычисление V_p и φ_p 419
Средние значения функций кинетической энергии 421
Вычисление V с помощью V_q 423
Приближенные формулы для больших значений n 424
Вычисление V или φ для всей системы, когда эти величины заданы для подсистем 425
Геометрическая интерпретация 426

Глава IX

Функция φ и каноническое распределение

При $n > 2$ наиболее вероятное значение энергии в каноническом ансамбле определяется уравнением $d\varphi/d\varepsilon = 1/\Theta$ 427
При $n > 2$ среднее значение $d\varphi/d\varepsilon$ в каноническом ансамбле равно $1/\Theta$ 427
При больших n значение φ, соответствующее наиболее вероятному значению энергии (φ_0), приближенно совпадает (с точностью до аддитивной постоянной) со средним показателем вероятности, взятым с обратным знаком ($-\overline{\eta}$) 429
Приближенная формула для $\varphi_0 + \overline{\eta}$ в случае больших n 431
Если n велико, то распределение канонического ансамбля по энергиям приближенно совпадает с законом распределения ошибок 431
Это свойство характерно не только для канонического распределения 432
Средние в каноническом ансамбле 433

Глава X

О распределении по фазам, называемом микроканоническим, при котором все системы обладают одинаковой энергией

Определение микроканонического распределения как предельного распределения, получаемого при помощи различных процессов 437
Средние значения функций, зависящих от кинетической и потенциальной энергий, в микроканоническом ансамбле 439
Если две величины имеют одинаковые средние значения во всяком микроканоническом ансамбле, то они будут иметь одинаковые средние значения и во всяком каноническом ансамбле 441
Средние значения функций, зависящих от энергий подсистем, в микроканоническом ансамбле 442
Средние значения функций, зависящих от кинетической энергии подсистемы . . . 443
Средние значения внешних сил в микроканоническом ансамбле. Дифференциальное уравнение для этих средних, имеющее вид фундаментального дифференциального уравнения термодинамики 445

Глава XI

Экстремальные свойства различных распределений по фазам

Теоремы I—VI. Минимальные свойства некоторых распределений 448

Теорема VII. Средний показатель вероятности всей системы в сравнении с суммой средних показателей вероятностей подсистем 451

Теорема VIII. Средний показатель вероятности всего ансамбля в сравнении со средними показателями, относящимися к частям ансамбля 453

Теорема IX. Равномерное распределение по фазам в любых границах дает наименьшее значение среднего показателя вероятности 454

Глава XII

О движении систем и ансамблей систем в течение больших промежутков времени

При каких условиях и с какими ограничениями можно предполагать, что некоторая система с течением времени возвращается к своей первоначальной фазе, по крайней мере с любой требуемой точностью? 455

Стремление ансамбля изолированных систем к состоянию статистического равновесия 458

Глава XIII

Влияние различных процессов на ансамбль систем

Изменение внешних координат может вызывать только уменьшение среднего показателя вероятности 464

Это уменьшение, вообще говоря, можно сделать менее значительным, уменьшив скорость изменения внешних координат 466

Взаимодействие двух ансамблей может только уменьшить сумму их средних показателей вероятностей 468

При взаимодействии двух канонически распределенных ансамблей тот, который имеет больший модуль, теряет энергию 469

Последовательные взаимодействия любого ансамбля с рядом других, распределенных канонически с одинаковыми модулями, стремятся распределить первый ансамбль канонически с тем же самым модулем 470

Процесс, аналогичный циклу Карно 471

Аналогичные процессы в термодинамике 472

Глава XIV

Исследование термодинамических аналогий

Априорное обоснование термодинамики средствами рациональной механики требует механических определений температуры и энтропии. Условия, которым должны удовлетворять определенные таким образом величины 473

Модуль канонического ансамбля (Θ) и средний показатель вероятности ($\overline{\eta}$), взятый с обратным знаком, как аналоги температуры и энтропии 475

Функции энергии $d\varepsilon/d \ln V$ и $\ln V$ как аналоги температуры и энтропии 476

Функции энергии $d\varepsilon/d\varphi$ и φ как аналоги температуры и энтропии 478

Достоинства различных систем функций 483

Если система с очень большим числом степеней свободы распределена по фазам микроканонически, то ее любая достаточно малая часть может рассматриваться как канонически распределенная по фазам 484

Сравнение единиц измерения Θ и $\overline{\eta}$ с единицами температуры и энтропии 486

Глава XV

Системы, состоящие из молекул

Определения родовых и видовых фаз 489
Статистическое равновесие для родовых фаз и для видовых фаз 489
Большие ансамбли, малые ансамбли 490
Канонически распределенный большой ансамбль 491
Величина Ω должна быть конечной 492
Равновесие по отношению к прибыли и убыли молекул 493
Среднее значение любой величины в канонически распределенном большом ансамбле 496
Дифференциальное уравнение, идентичное по форме с основным дифференциальным уравнением термодинамики 498
Среднее значение числа молекул (ν) любого сорта 498
Среднее значение $(\nu-\overline{\nu})^2$ 499
Сравнение показателей вероятностей 500
Если число частиц в системе рассматривается как переменная, то средний показатель вероятности родовой фазы соответствует энтропии 503

III. ПРИЛОЖЕНИЯ

КОММЕНТАРИИ

I. ТЕРМОДИНАМИКА

Графические методы в термодинамике жидкостей

Эта первая работа из цикла трех термодинамических работ Дж. В. Гиббса посвящена геометрическим методам исследования термодинамических систем с помощью диаграмм на плоскости. Здесь Гиббс рассматривает диаграммы энтропия-температура и показывает их преимущества перед обычно применяемыми диаграммами. Предложенные Гиббсом диаграммы дают наиболее ясное и наглядное представление для второго закона термодинамики. Особенность термодинамических работ Гиббса — широкое применение геометрических методов, которыми он владел в совершенстве. Его геометрические методы были развиты далее во второй работе «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» и обобщены на гетерогенные системы в его третьей и основной работе «О равновесии гетерогенных веществ». Они получили в дальнейшем широкое распространение и стали незаменимыми в физической химии.

Эта и вторая термодинамические работы Гиббса были прокомментированы Е. Вильсоном в двухтомном сборнике комментариев к научным трудам Гиббса («A commentary on the scientific writings of J. W. Gibbs», v. 1. Thermodynamics. New Haven; London, 1936, p. 19—59 [1]).

Комментарии Е. Вильсона «Статьи I и II, иллюстрированные гиббсовскими лекциями по термодинамике» — это краткий конспект лекций по термодинамике, которые Гиббс читал в учебном сезоне 1899/1900 г., т. е. в конце жизни, когда им уже был создан весь цикл из трех его термодинамических работ, включенных в это издание.

[1] В дальнейшем мы будем ссылаться на этот сборник, называя его Комментарии, с указанием тома.

В первых семи лекциях Гиббс изложил основные понятия и законы термодинамики в формулировке Клаузиуса — Кельвина, которой он начинает свои термодинамические работы. Лекции Гиббса касаются лишь однокомпонентных систем, но в них вводятся термодинамические потенциалы $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$, $\psi = \psi(t, v)$, $\zeta = \zeta(t, p)$ (см. след. примеч.), обсуждаются условия равновесия фаз жидкость-пар и соответствующие геометрические построения для термодинамических поверхностей на примере уравнения состояния Ван-дер-Ваальса для неидеального газа. Эти иллюстрации очень полезны при чтении термодинамических работ Гиббса, где нет конкретных примеров термодинамических потенциалов неидеальных термодинамических систем. О термодинамических работах Гиббса см. в статье «Научное творчество Дж. Гиббса» (с. 553 наст. кн.).

[1] (с. 9). Современные обозначения термодинамических величин и терминология отличаются от гиббсовских, поэтому мы приведем для удобства читателя сводную таблицу обозначений для этой и последующих статей Гиббса.

Энтропию Гиббс обозначает η, современное обозначение — S. Приведенные в таблице современные термины и обозначения рекомендованы Комитетом по научно-технической терминологии АН СССР (Термодинамика: Сборник рекомендованных терминов, вып. 85. М.: Наука, 1973). В скобках указаны современные термины, не рекомендуемые комиссией.

Рассматривая эту таблицу, замечаем, что при выборе названий для термодинамических потенциалов проведены два принципа: исторический, согласно которому отмечаются заслуги ученых в разработке термодинамики (причем не обязательно тех, кто ввел эти потенциалы впервые), и логический принцип, указывающий в названии естественные переменные, от которых зависит термодинамический по-

Термодинамические потенциалы, современные термины	Термин Гиббса	Обозначение Гиббса	Естественные переменные	Современное обозначение
Внутренняя энергия	Энергия	ε	v, η	U
Энтальпия (теплосодержание, тепловая функция Гиббса)	Тепловая функция при постоянном давлении	$\chi = \varepsilon + pv$	p, η	$H = U + pV$
Энергия Гельмгольца, изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия)	Силовая функция при постоянной температуре со знаком минус	$\psi = \varepsilon - t\eta$	v, t	$A = U - TS$
Энергия Гиббса, изобарно-изотермический потенциал (свободная энтальпия)	Гиббс не дает специального термина	$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv$	p, t	$G = U - TS + pV$
Функция Массье	»	$-\psi/t$	v, $1/t$	$J = -A/T$
Функция Планка	»	$-\zeta/t$	p, $1/t$	$Y = -G/T$

тенциал. Таким образом отмечены заслуги Гиббса, Массье, Гельмгольца, Планка. Термин «энтальпия» введен Каммерлинг-Оннесом, а внутренняя энергия как потенциал в переменных объем и энтропия — Гиббсом. Согласно логическому принципу внутреннюю энергию можно было бы назвать изохорно-адиабатическим потенциалом, а энтальпию — изобарно-адиабатическим потенциалом.

[2] (с. 11). Линии постоянного давления Гиббс называет изопьезтическими (isopiestic), линии постоянного объема — изометрическими (isometric), линии постоянной энергии — изодинамическими (isodynamic). При переводе мы отказались от этих терминов, которые использовались в прежнем переводе трудов Гиббса (*Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы/ Пер. под ред. проф. В. К. Семенченко. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950), и применяли более привычные термины соответственно «изобара», «изохора» и «линия постоянной энергии».

[3] (с. 13). Вывод последней формулы для $1/\gamma$ далее в этой статье на с. 30 (формула (15)).

[4] (с. 14). Рассматривая возможность построения диаграмм в любых переменных x, y, Гиббс стремится к наибольшей общности, что достигается ценой некоторой громоздкости изложения, связанной с введением произвольного масштабного множителя γ. Очевидно, что величина γ представляет собой функциональный определитель, или якобиан, соответствующий преобразованию от координат x, y к координатам v, p или η, t. В современных обозначениях

$$\gamma = \partial(x, y)/\partial(v, p) \text{ или } \gamma = \partial(x, y)/\partial(\eta, t).$$

Гиббс показывает, что диаграммы с переменным γ иногда очень удобны.

Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей

В этой второй термодинамической работе Дж. В. Гиббс предложил метод геометрического представления термодинамических потенциалов в виде поверхностей. Например, энергия ε как функция энтропии η и объема v представляется термодинамической поверхностью $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$ в пространстве η, v, ε. Это не только придает наглядность термодинамическим свойствам, но и позволяет развить геометрические методы исследования термодинамических свойств веществ, изучая их термодинамические поверхности. Таким путем можно изучить границы термодинамической устойчивости систем и критические явления в них. Настоящую работу очень высоко оценил Максвелл, который собственноручно изготовил модель термодинамической поверхности воды и послал ее Гиббсу. Комментарий к этой работе дан Е. Вильсоном (Комментарии, т. 1, с. 19—59). В работе «О равновесии гетерогенных веществ» метод геометрического представления термодинамических свойств был обобщен Гиббсом на гетерогенные системы-

Впоследствии он стал одним из важнейших методов физико-химического анализа (*Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ.— Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1).

[1] (с. 43). Ввиду важности последнего соотношения покажем, что равенство

$$\varepsilon' - t'\eta' + p'v' = \varepsilon'' - t''\eta'' + p''v''$$

совместно с условиями $t' = t''$ и $p' = p''$ представляет собой условие совпадения касательных плоскостей, проведенных к поверхности $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$ в точках ε', η', v' и $\varepsilon'', \eta'', v''$. Действительно, запишем уравнение плоскости в отрезках

$$\frac{\varepsilon}{a} + \frac{\eta}{b} + \frac{v}{c} = 1,$$

где a, b, c — отрезки на осях ε, η, v, отсекаемые плоскостью. Точки касания принадлежат плоскостям, поэтому

$$\frac{\varepsilon'}{a'} + \frac{\eta'}{b'} + \frac{v'}{c'} = 1 \text{ и } \frac{\varepsilon''}{a''} + \frac{\eta''}{b''} + \frac{v''}{c''} = 1.$$

Так как согласно предположению касательные плоскости пересекают ось ε в одной точке, то $a' = a'' \equiv a$. Отсюда следует

$$\varepsilon' + \frac{a}{b'}\eta' + \frac{a}{c'}v' = \varepsilon'' + \frac{a}{b''}\eta'' + \frac{a}{c''}v''.$$

Входящие сюда отношения отрезков равны

$$\frac{a}{b'} = -\frac{\partial\varepsilon'}{\partial\eta'} = -t'; \quad \frac{a}{c'} = -\frac{\partial\varepsilon'}{\partial v'} = p';$$

$$\frac{a}{b''} = -\frac{\partial\varepsilon''}{\partial\eta''} = -t''; \quad \frac{a}{c''} = -\frac{\partial\varepsilon''}{\partial v''} = p''.$$

Согласно условиям (α) и (β) в тексте статьи (условиям параллельности плоскостей) $c' = c''$ и $b' = b''$, т. е. уравнения обеих плоскостей одинаковы, и плоскости совпадают.

Нетрудно видеть, что величина $\varepsilon - t\eta + pv = \zeta$ равна отрезку, отсекаемому на оси ε касательной плоскостью к поверхности $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$ в точке ε, η, v. Совершенно так же можно показать, что величина отрезка, отсекаемого касательной плоскостью к поверхности $\zeta = \zeta(p, t)$ на оси ζ, равна ε. Такие же взаимно обратные соотношения существуют между двумя другими термодинамическими потенциалами: $\psi = \varepsilon - t\eta$ и $\chi = \varepsilon + pv$.

[2] (с. 45). Это соотношение называется уравнением Клапейрона — Клаузиуса и справедливо для любого фазового перехода, например испарения, плавления, сублимации. Оно является непосредственным следствием фазового равновесия и обычно выводится методом циклов Карно.

[3] (с. 46). При современном употреблении понятия «внутренняя энергия», как правило, отвлекаются от макроскопических движений системы и от воздействия на систему внешних силовых полей, следовательно, она зависит только от параметров, характеризующих внутреннее состояние тела.

[4] (с. 50). Представляет интерес привести отрывок из лекции Гиббса, где он разъясняет понятие об устойчивости термодинамического состояния (см. Комментарии, т. 1, с. 30).

«Слово „неустойчивый“ применяется в термодинамике не совсем в таком же смысле, как в механике. Предположим, что у нас есть пересыщенный раствор. Кристаллизация в нем может вообще не начаться, вещество может быть устойчивым в пределах некоторых изменений состояния. Однако раствор начнет быстро кристаллизоваться при введении в него крошечного кристалла, т. е. раствор может оказаться неустойчивым по отношению к внедрению в него кристаллической фазы. Точно так же перегретая вода может быть устойчивой по отношению к самым разнообразным процессам, но не по отношению к введению в нее пузырька пара».

В работе «О равновесии гетерогенных веществ» Гиббс подробно рассматривает устойчивость по отношению к непрерывным и скачкообразным изменениям. Ясно что эти два вида устойчивости следует различать, так как в первом случае речь идет об устойчивости по отношению к бесконечно малым изменениям в уже существующей фазе, тогда как во втором случае рассматривается возникновение совершенно новой фазы. Например, жидкость может быть устойчивой по отношению к непрерывным изменениям и неустойчивой по отношению к скачкообразным. В этом случае жидкость способна существовать продолжительное время без каких-либо изменений благодаря некоторым своим свойствам, которые препятствуют возникновению новой фазы. Эти свойства Гиббс называл «пассивными сопротивлениями». Понятие «пассивных сопротивлений» вызвало оживленную дискуссию (см. Комментарии, т. 1, с. 35, а также известный учебник Дж. Н. Льюиса и М. Рэндалла «Химическая термодинамика». Л.: ОНТИ,1936).

В книге Е. А. Гуггенгейма «Современная термодинамика, изложенная по мето-

ду У. Гиббса» (М.; Л.: ГНТИХЛ, 1941) на с. 27 подробно разъясняется смысл, который Гиббс вкладывал в понятие устойчивости термодинамической системы, на очень простом примере коробочки, находящейся на подставке.

[5] (с. 50). Существует, очевидно, двенадцать эквивалентных друг другу выражений, отличающихся выбором независимых переменных (см. статью Е. А. Гуггенгейма в «Handbuch der Physik» (ed. by S. Flügge. B. etc.: Springer-Verl., 1959, v. 3), которые можно привести в качестве критерия устойчивости. В данном случае Гиббс рассматривает равновесие в системе, находящейся в контакте со средой, при условии, что температура и давление среды постоянны (касательная плоскость в данной точке поверхности $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$ определяет T и p). В лекциях Гиббса обсуждается, кроме того, и такая ситуация, когда заданы постоянные ε и v (см. Комментарии, т. 1, с. 35). Тогда величина η должна быть максимальной. В этом случае, если касательная плоскость проходит через такую точку поверхности, которая соответствует полностью устойчивому состоянию тела, то ни одна точка поверхности не может выступать за касательную плоскость в направлении возрастания энтропии.

[6] (с. 53). Подробное обсуждение всех приведенных для критических фаз равенств см., например, в кн.: *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971, гл. 7.

[7] (с. 55). Термин «поверхность рассеянной энергии» (the surface of dissipated energy) соответствует состояниям, которые Гиббс называет «фазами рассеянной энергии» (the phases of dissipated energy). На современном языке такие состояния называют просто состояниями термодинамического равновесия, поскольку предполагается, что в них уже закончились все процессы диссипации энергии и достигнуто термодинамическое равновесие. Их можно было бы также назвать фазами диссипированной энергии. Лишь для этих состояний энергия принимает минимальное, а энтропия максимальное значения. Введенный Гиббсом термин «рассеянная энергия» служит не только для наименования этой величины, но и для ее наглядной интерпретации. В кратком содержании работы «О равновесии гетерогенных веществ», составленном самим автором (The collected works of J. Willard Gibbs, v. 1, p. 363), Гиббс характеризует состояние рассеянной энергии следующими словами: «Фазы рассеянной энергии — это такие фазы, в которых энергия массы имеет минимальное значение при заданных энтропии и объеме. Атмосфера, находясь в такой фазе, не могла бы служить источником механической энергии для помещенных в нее тепловой машины или химического аппарата в отличие от других фаз того же самого вещества. Кроме того, на фазы рассеянной энергии не действуют никакие каталитические агенты».

Для фаз рассеянной энергии характерно то, что внешние возмущения, например электрическая искра или внесенное малое тело, очень слабо сказываются на состоянии равновесия. Воздействие такого возмущения на фазу рассеянной энергии приблизительно пропорционально интенсивности возмущения. В отличие от этого в случае состояния, которое не является фазой рассеянной энергии, контакт с очень малым телом (зародышем), искра или солнечный свет могут вызвать большие изменения в рассматриваемой системе. Такие изменения прекращаются, вообще говоря, только после достижения фазы рассеянной энергии.

[8] (с. 56). У Гиббса — «available energy». Этим термином Кельвин обозначал максимальную работу, которую можно получить от системы. В переводе В. Оствальда (*Gibbs J. W.* Thermodynamische Studien. Leipzig, 1892), который был просмотрен Гиббсом, принят термин «die nutzbare Energie» — полезная энергия.

О равновесии гетерогенных веществ

Эта основная термодинамическая работа Дж. В. Гиббса является высшим достижением термодинамики гетерогенных систем и фундаментом физической химии. Она уникальна по глубине и полноте изложения. В ней детально разработан строгий аналитический метод термодинамических потенциалов, значительно более эффективный, чем метод циклов, и применимый практически ко всем задачам термодинамики, и даны его приложения к основным проблемам термодинамического равновесия и устойчивости фаз. В ней разработана термодинамическая теория фазовых превращений, сформулировано правило фаз — основа физико-химического анализа, дана теория химического равновесия, осмотических, поверхностных и капиллярных явлений, заложена основа электрохимии.» (Подробнее см. раздел «Гиббс — основоположник термодинамики

гетерогенных систем» в статье «Научное творчество Дж. Гиббса», с. 553 наст. кн.) Основные положения этой работы Гиббса детально изложены и прокомментированы Дж. Батлером в статье «Общая термодинамическая система Гиббса» (Комментарии, т. 1, с. 61—179). Названная статья точно следует порядку изложения Гиббса; весь ее материал распределен по 14 главам, разбитым на параграфы. Это очень удобно, так как чтение больших, плотно насыщенных идеями и результатами разделов работы Гиббса довольно затруднительно.

Приведем названия глав этой обстоятельной и интересной статьи Дж. Батлера: 1. Введение, где обсуждаются общие термодинамические понятия и законы; 2. Критерии равновесия и устойчивости; 3. Определения и свойства фундаментальных уравнений; 4. Условия равновесия между существующими вначале частями гетерогенной системы; 5. Сосуществование фаз; 6. Значения потенциалов в сильно разбавленных растворах; 7. Значения потенциалов в слабо разбавленных растворах; 8. Условия образования новых фаз; 9. Внутренняя устойчивость гомогенных жидкостей; 10. Устойчивость относительно непрерывного изменения фаз; 11. Критические фазы; 12. Общие условия устойчивости; 13. Равновесие между двухкомпонентными фазами; 14. Фазы рассеянной энергии.

Общий комментарий к этой статье Гиббса содержится также в значительно более краткой статье Артура Гааса «Термодинамические принципы, обобщенные и усовершенствованные Гиббсом» (Комментарии, т. 2, с. 1—56). В ней в семи небольших главах дано компактное и ясное изложение термодинамики Гиббса и ее важнейших приложений: 1. Основания термодинамического метода Гиббса, критерии равновесия; 2. Гиббсовские термодинамические функции и термодинамические потенциалы; 3. Правило фаз Гиббса; 4. Гиббсовская термодинамика газов; 5. Термодинамика слабых растворов; 6. Термодинамика капиллярности; 7. Термодинамика электрохимических явлений.

Более частные вопросы термодинамики Гиббса разобраны Е. А. Гуггенгеймом, Е. Милном, Г. Мореем, Ф. Шрейнемейкерсом, Д. Эндрюсом, Ф. Кейсом, Дж. Райсом и Г. Харнедом (Комментарии, т. 1) и П. Эпштейном (Комментарии, т. 2).

Хорошим комментарием к этой работе могут служить книги: *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936; *Гуггенгейм Е. А.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. М.; Л.: ГНТИХЛ, 1941. 188 с.; *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955; *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970; *Лоренц Г. А.* Лекции по термодинамике. М.; Л.: Гостехиздат, 1941; статья Е. А. Гуггенгейма в «Handbuch der Physik»/Ed. by S. Flügge. B. etc.: Springer-Verl., 1959, v. 3; *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971; *Schottky W.*, *Ulrich H.*, *Wagner C.* Thermodynamik. B.: Springer-Verl., 1929; *Kirkwood J. G.*, *Oppenheim I.* Chemical thermodynamics. N. Y.: Mc. Graw-Hill, 1961. Далее в примечаниях ссылки на эти книги даются в сокращенном виде.

[1] (с. 61). Это изречение Клаузиуса о стремлении мира к термодинамическому равновесию («тепловой смерти») есть необоснованная экстраполяция второго начала термодинамики на всю Вселенную. Вселенная не является обычной замкнутой, изолированной системой, для которой формулируются законы термодинамики. Больцман пытался найти выход из этого положения, рассматривая мир как гигантскую флюктуацию, однако вероятность подобных флюктуаций чрезвычайно мала. В действительности для рассмотрения эволюции Вселенной необходимо обратиться к общей теории относительности, в которой мир как целое рассматривается не как замкнутая система, а как система в переменном гравитационном поле, соответствующем расширяющейся Вселенной. В этом случае из возрастания энтропии не следует стремление системы к термодинамическому равновесию (*Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.* Теория поля. М.; Л., 1948, гл. 11). Применение законов термодинамики к различным моделям Вселенной также не подтверждает вывода о ее стремлении к термодинамическому равновесию (*Толмен Р.* Относительность, термодинамика и космология. М.: Наука, 1974, гл. 10). Учет возможности образования «черных дыр» приводит к обобщению второго начала термодинамики (*Хокинг С. В.* Черные дыры и термодинамика.— В кн.: Черные дыры. М.: Мир, 1978), что следует учитывать при рассмотрении эволюции Вселенной.

[2] (с. 63). Символ Δ использован для того, чтобы подчеркнуть допустимость возмущений конечной величины. Например, условие минимальности внутренней энер-

гии в состоянии устойчивого равновесия можно записать следующим образом:

$$(\delta\varepsilon)_\eta = 0 \quad \text{(равновесие)}, \qquad (2.1)$$

$$(\Delta\varepsilon)_\eta > 0 \quad \text{(устойчивость)}. \qquad (2.2)$$

В случае бесконечно малых возмущений последнее неравенство сводится к условию для вариации второго порядка

$$(\delta^2\varepsilon)_\eta > 0. \qquad (2.3)$$

Точно так же условие максимальности энтропии для изолированной системы (т. е. с постоянными энергией и объемом) может быть записано в виде двух соотношений:

$$(\delta\eta)_\varepsilon = 0 \quad \text{(равновесие)}, \qquad (2.4)$$

$$(\Delta\eta)_\varepsilon < 0 \quad \text{(устойчивость)}. \qquad (2.5)$$

Как и в предыдущем случае, для бесконечно малых возмущений

$$(\delta^2\eta)_\varepsilon < 0. \qquad (2.6)$$

Гиббс постоянно подчеркивает, что существуют ситуации, когда выполняются неравенства (2.3) и (2.6), но при этом неравенства (2.2) и (2.5) не могут удовлетворяться, по крайней мере для некоторых возмущений. Такие случаи соответствуют метастабильному равновесию. Именно этой ситуации отвечают неравенства (6)—(8) в тексте.

Выражения (2.1)—(2.6) можно получить из более общего критерия

$$\delta\zeta = \delta\varepsilon + p\delta v - t\delta\eta \geqslant 0$$

при η, $v = \text{const}$ и ε, $v = \text{const}$.

[3] (с. 63). Здесь идет речь о состояниях, которые, хотя и не являются истинно равновесными, но остаются неизменными в течение времени наблюдения. Например, в смеси водорода и кислорода при обычных условиях не наблюдается никаких изменений, хотя состояние такой системы не является состоянием равновесия. В подобной системе слабое внешнее воздействие, например электрическая искра, может произвести заметное изменение состояния, причем степень этого изменения никак не связана с интенсивностью внешнего воздействия (с силой тока искры или интенсивностью солнечного освещения). В таких ситуациях считается, что переход системы в состояние равновесия предотвращается некоторыми «пассивными силами сопротивления» (см. примеч. [4] ко второй статье Гиббса). Механическим аналогом пассивных сопротивлений может служить сила трения покоя, которая удерживает тело на наклонной плоскости. Гиббс различает равновесие, обусловленное пассивными сопротивлениями, и равновесие, которое обеспечивается «балансом активных тенденций, действующих в системе» (с. 64). В примере со смесью водорода и кислорода баланс «активных тенденций» наблюдался бы тогда, когда стремление водорода и кислорода соединиться уравновешивалось бы тенденцией воды к диссоциации. В этом случае бесконечно малое изменение состояния системы (например, температуры, давления или количества одного из компонентов) привело бы к бесконечно малому изменению количества вещества, которое считается продуктом реакции.

Таким образом, если мы рассматриваем изменения состояния, которые, как в случае смеси водорода и кислорода, предотвращаются пассивными сопротивлениями, то мы имеем право считать такие изменения невозможными и использовать обычные условия равновесия. Например, при этом предположении можно найти условия равновесия системы, содержащей данные (не связанные друг с другом) количества водорода, кислорода и воды.

По мнению Гиббса, сил сопротивления, аналогичных вязкости или трению скольжения, которые только замедляют переходы, но не предотвращают их, недостаточно для того, чтобы можно было пренебречь соответствующими изменениями состояния.

[4] (с. 66). В том случае, когда $(\delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0$, но существуют такие изменения состояния, для которых $\Delta\eta > 0$ (т. е. энтропия имеет локальный экстремум), доказательство Гиббса было пояснено Дж. Батлером (Комментарии, т. 1, с. 78).

[5] (с. 69). Некоторые слагаемые в (12) могут соответствовать таким веществам, которых нет в рассматриваемой массе, но которые тем не менее присутствуют в других частях системы. Если компонент S_a имеется в рассматриваемой гомогенной массе и, следовательно, его количество m_a может как увеличиваться, так и уменьшаться, то такой компонент Гиббс называет «действительным». Если же вещество S_b отсутствует в рассматриваемой гомогенной массе, но имеется в других частях системы, то его количество m_b в данной массе, очевидно, не может уменьшиться. Такие составные части массы Гиббс называл «возможными компонентами».

[6] (с. 73). Пусть, например, имеется рас-

твор поваренной соли в воде в равновесии с кристаллогидратом $NaCl \cdot H_2O$. Тогда последний удобно считать компонентом S_3 наравне с хлоридом натрия S_2 и водой S_1. При этом любое изменение состояния системы можно, вообще говоря, выразить с помощью двух компонентов: хлористого натрия и воды, однако эти компоненты уже не будут независимыми. Предположим, что все остальные компоненты $S_4 \ldots S_n$ независимы. Тогда общее условие равновесия (23) не меняется, однако дополнительные условия (24) уже не обязаны выполняться, так как полное количество воды и соли NaCl в системе может уменьшаться, а полное количество гидрата — возрастать. Поэтому (24) следует заменить уравнениями, дающими связь между количествами этих трех веществ. Если b граммов хлорида натрия соединяется с a граммами воды, образуя $a+b$ граммов кристаллогидрата, то δm_3 граммов гидрата содержит $\frac{a}{a+b}\delta m_3$ граммов воды. Чтобы действительно полное количество воды в системе (т. е. воды, которая сама служит компонентом, а также содержится в другом компоненте) сохранялось, должно выполняться первое уравнение (25). Аналогично второе из уравнений (25) выражает тот факт, что суммарное количество хлорида натрия, во-первых, являющегося самостоятельным компонентом и, во-вторых, входящего в состав гидрата, постоянно.

Заметим, что в уравнениях (26), так же как и в (16) — (18), неявно предполагается, что поверхность раздела между фазами является теплопроводной, деформируемой и проницаемой для всех компонентов. Этим обеспечивается возможность свободных вариаций энтропии, объема и числа молей для каждой фазы в рамках условий (26).

7 (с. 74). Гиббс имеет в виду, что соотношения между компонентами принимают простой вид, если в качестве единицы массы вещества брать его грамм-молекулу. Например, связь между хлоридом натрия, водой и кристаллогидратом $NaCl \cdot H_2O$ выражается в этом случае как качественно, так и количественно одним и тем же уравнением



$$H_2O + NaCl = NaCl \cdot H_2O. \qquad (7.1)$$

Уравнение (33) при таком выборе единиц массы имеет вид

$$M_1 + M_2 = M_3, \qquad (7.2)$$

где индексы 1, 2, 3 обозначают соответственно воду, соль и кристаллогидрат. Связь между значениями химических потенциалов этих веществ в тех частях системы, где H_2O, NaCl и $NaCl \cdot H_2O$ присутствуют как действительные компоненты, выражается соотношением

$$\mu_1 + \mu_2 = \mu_3. \qquad (7.3)$$

Это частный случай общего условия химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \qquad (7.4)$$

где ν_i — коэффициенты, с которыми вещества входят в уравнение реакции; в нашем случае ν_i равны 1, 1, —1.

Если в качестве единиц массы взять не моль, а грамм, то равенство (7.1) имеет лишь качественный смысл, а в (7.2) и (7.3) появляются коэффициенты:

$$18M_1 + 58{,}5M_2 = 76{,}5M_3,$$
$$18\mu_1 + 58{,}5\mu_2 = 76{,}5\,\mu_3.$$

8 (с. 88). Пусть с одной стороны перегородки находится чистый растворитель S_1, а с другой — раствор вещества S_2 в S_1. Предположим, что перегородка проницаема только для S_1. Тогда необходимым условием равновесия будут равенства $t' = t''$ и $\mu_1' = \mu_1''$, но не $p' = p''$ и $\mu_2' = \mu_2''$. Разность гидростатических давлений по обе стороны перегородки, необходимая для сохранения равновесия, называется *осмотическим давлением* раствора. Величину осмотического давления можно найти из условия равенства химических потенциалов вещества S_1 в чистом растворителе и растворе. Этим методом Гиббс вывел закон Вант Гоффа для осмотического давления (Nature, 1887, 60, p. 461—462; The collected works of J. Willard Gibbs, v. 1, p. 413—417). Этот вывод можно найти в кн.: *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936, т. 1, § 82, с. 241. Разработанной Гиббсом термодинамической теории осмотического давления посвящена также статья Е. Гуггенгейма «Осмотическое и мембранное равновесие, включая электрохимические системы» (Комментарии, т. 1, с. 181—211).

9 (с. 88). В качестве независимых компонентов удобно выбирать те, которые могут проходить через перегородку независимо друг от друга. Следует также иметь в виду, что равенство химических потенциалов компонентов, для которых перегород-

ка является проницаемой, может служить условием равновесия лишь тогда, когда компоненты, выбранные в качестве независимых, могут проходить через перегородку независимо друг от друга. В противном случае равенство потенциалов заменяется на линейную комбинацию (78).

[10] (с. 91). В реферате своей работы «О равновесии гетерогенных веществ», составленном Гиббсом в 1878 г. (Amer. J. Sci., 3 ser., 1878, **16**, p. 441—452; The collected works of J. Willard Gibbs, v. 1, p. 354—371; рус. пер.: Усп. химии, 1939, 8, с. 646—665), Гиббс обратил внимание на реферат работы Массье, опубликованный в 1877 г. (J. Phys., 1877, 6, p. 216—222) и отметил важную роль Массье в разработке термодинамических потенциалов. В примечании, после того как введены функции ψ и ζ, Гиббс пишет: «Свойства величин $-\psi$ и $-\zeta$, рассматриваемых как функции температуры и объема и соответственно температуры и давления при постоянном составе вещества, были рассмотрены Массье в его работе, озаглавленной „О характеристических функциях разных жидкостей и теории пара“» (Mém. Savants Entrag. 22, Acad. Sci.). Краткий набросок его метода в форме, слегка отличной от принятой им окончательно, был дан в C. r., 1869, **69**, p. 858, 1057; отзыв об этой работе М. Бертрана см. в C. r., 1869, **71**, p. 257. Массье, по-видимому, первым решил проблему определения всех свойств вещества постоянного состава, участвующего в обратимых процессах, при помощи одной функции.

Добавим, что для гетерогенных веществ с переменным составом эта задача была решена самим Гиббсом.

[11] (с. 92). Строгое оправдание этой процедуры интегрирования обычно производится со ссылкой на теорему Эйлера об однородных функциях (см., например, *Мюнстер А.* Указ. соч., с. 102; см. также: *Giles R.* Mathematical foundation of thermodynamics. Oxford: Pergamon Press, 1964, ch. 2).

[12] (с. 100). Вопрос о пассивных силах сопротивления тесно связан с проблемой выбора независимых компонентов. Так, реакция $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ протекает чрезвычайно медленно при обычных условиях, как бы тормозится пассивными сопротивлениями. Поэтому можно считать, что смесь водяного пара и свободных водорода и кислорода, если ее температура и давление близки соответственно к 0° С и 1 атм, содержит три независимых компонента. Эта же смесь имеет, по терминологии Гиббса, два элементарных («ultimate») компонента — водород и кислород. Если давление и температура изменяется таким образом, что реакция может произойти, то независимых компонентов останется только два. На этом примере видно, что пассивные силы сопротивления как бы «замораживают» некоторые переменные.

Заметим, что при изучении процессов, сдерживаемых пассивными сопротивлениями и поэтому медленно развивающихся (при изменении параметров состояния в определенной области), нельзя применять правило фаз, так как фазы, в которых действуют пассивные сопротивления, не находятся в истинном равновесном состоянии и, следовательно, не удовлетворяют исходным предпосылкам вывода правила фаз.

[13] (с. 100). Это выражение является математической записью знаменитого «правила фаз Гиббса». Правило фаз определяет наибольшее число параметров состояния, изменение которых совместимо с состоянием равновесия. Обычно правило фаз записывается следующим образом:

$$r \leqslant n + 2,$$

т. е. число неизвестных в системе линейных уравнений должно быть не больше числа уравнений, в противном случае система, вообще говоря, несовместна, или

$$n + 2 - r \equiv f \geqslant 0, \qquad (13.1)$$

где f принято называть числом степеней свободы системы.

Важно то, что цифра 2 в этом условии связана с некоторыми неявными предположениями. Одно из них состоит в том, что на систему не действуют внешние силы. Если это не соблюдается, то число степеней свободы возрастает по сравнению с определением (13.1) на число независимых внешних сил. Например, при рассмотрении фазового равновесия в системах с дисперсной жидкой фазой необходимо учитывать силы поверхностного натяжения. В этом случае число степеней свободы возрастает на единицу, и правило фаз выражается соотношением

$$f = n - r + 3. \qquad (13.2)$$

Применение правила фаз не вызывает затруднений, если в системе не происходит химических превращений. При этом число независимых компонентов равно числу простых веществ, из которых состоит смесь. Если же в системе возможны

химические взаимодействия (в том числе аллотропные переходы), то условия равновесия будут выражаться, помимо условий равновесия фаз, уравнениями химических реакций. Число дополнительных условий равно числу независимых реакций, протекающих в гетерогенной системе (реакции называются независимыми, если ни одно из уравнений вида

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \qquad (13.3)$$

не является следствием остальных). Каждое уравнение (13.3) накладывает ограничение на изменения параметров состояния, сокращая на единицу число независимых переменных. Поэтому если в системе, состоящей из n веществ и r фаз, протекает k независимых реакций, то число независимо изменяющихся параметров состояния равно

$$f = n - k - r + 2. \qquad (13.4)$$

В основе вывода правила фаз лежит предположение, что каждой фазе соответствует определенное фундаментальное уравнение. Тогда для полного описания системы из r фаз необходимо r фундаментальных уравнений, которые, как предполагает Гиббс, являются независимыми. Для вывода правила фаз Гиббс использует уравнение (97) (уравнение Гиббса—Дюгема) для каждой фазы и, следовательно, предполагает, что существует столько независимых уравнений такого вида, сколько фаз имеется в гетерогенной системе. Физический смысл этого предположения заключается в том, что, во-первых, каждая фаза обладает своей, характерной для нее связью между интенсивными величинами, во-вторых, фаза гомогенна и, в-третьих, имеет макроскопические размеры (можно пренебречь поверхностными явлениями). Самое существенное здесь то, что каждая фаза имеет специфические для нее термодинамические свойства. Таким образом, фазу можно определить как совокупность масс, термодинамические свойства которых одинаково связаны с параметрами состояния или, другими словами, описываются одним и тем же фундаментальным уравнением. Подобное определение фазы принято в книге Ван-дер-Ваальса И. Д. и Констамма Ф. «Курс термостатики» (М.: ОНТИ, 1936, т. 1, с. 160), где учению о фазах посвящена гл. 2, с. 154—188; см. также: *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, ч. 1, гл. 6. Правилу фаз посвящена статья Г. Морея «Правило фаз и гетерогенное равновесие» (Комментарии, т. 1, с. 233—293) и кн.: *Финдлей А.* Правило фаз и его применение. М.: ОНТИ, 1935; *Древинг В. П.*, *Калашников Я. А.* Правило фаз с изложением основ термодинамики. 2-е изд. М., 1964. Оно служит основой физико-химического анализа (см. *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ.— Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1961, т. 1).

[14] (с. 104). Результаты, полученные Гиббсом в последующих двух разделах, были проиллюстрированы Ван-дер-Ваальсом на примере двухфазной системы. Ван-дер-Ваальс вывел дифференциальное уравнение, обобщающее уравнение Клапейрона—Клаузиуса на случай двухкомпонентных двухфазных систем. Дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса положено в основу термодинамической теории двухкомпонентных двухфазных систем (см. *Ван-дер-Ваальс И. Д.*, *Констамм Ф.* Указ. соч.).

[15] (с. 109). Для проверки устойчивости данной фазы достаточно перебрать конкурирующие фазы с теми же значениями T и p. Другими словами, достаточно исследовать ζ-поверхность (или ζ-кривую в случае двух компонентов) в зависимости от состава данной массы при фиксированных T и p. Эта идея была положена Гиббсом в основу главы «Геометрические иллюстрации». Простые примеры геометрического исследования устойчивости фазы, состоящей из двух компонентов, можно найти в статье Дж. Батлера (Комментарии, т. 1, с. 148), а также в учебнике *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1970, с. 230 (задача 7). Краткое и ясное изложение условий устойчивости (фактически — интерпретация комментируемой главы статьи Гиббса) содержится в книге Мюнстера А. «Химическая термодинамика» (М.: Мир, 1971, гл. 6); см. также: *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л.: Изд-во ЛГУ, 1967, гл. 3.

[16] (с. 114). Неравенство (171) является необходимым и достаточным условием устойчивости двух бесконечно близких состояний друг относительно друга. Это неравенство справедливо как для абсолютно устойчивых, так и для метастабильных состояний. Другими словами, неравенство (171) и следующие из него частные критерии позволяют отбрасывать все состояния, неустойчивые относительно непрерывных изменений («абсолютно неустойчивые», по терминологии Гиббса) и, сле-

довательно, нереализуемые. Весьма простой вывод неравенства (171) сводится к составлению основного уравнения (55) для каждой из бесконечно близких («примыкающих», по выражению Гиббса) фаз и поочередного вычитания этих уравнений из неравенства (142).

Существует несколько различных форм записи достаточных условий устойчивости относительно непрерывных изменений состояния (см., например, уже упоминавшуюся книгу А. Мюнстера, § 41).

[17] (с. 117). Бесконечно малые изменения экстенсивных параметров не влияют на значения интенсивных параметров, т. е. не изменяют термодинамического состояния. Это и означает, что на границе устойчивости термодинамическая система находится в безразличном равновесии (с точностью до бесконечно малых высших порядков). Отсюда следует, что различные части фазы, состояние которой соответствует границе устойчивости, могут характеризоваться разными значениями удельных величин, например плотностей компонентов и энтропии, и тем не менее эти части могут находиться в равновесии друг с другом. Все уравнения границы устойчивости вида (182), а также

$$(\partial t/\partial \eta)_{v,\, \mu_1 \ldots \mu_n} = 0 \qquad (17.1)$$

эквивалентны.

[18] (с. 118). В этом очень важном разделе Гиббс предлагает метод геометрического изображения термодинамических свойств гетерогенных систем переменного состава с помощью диаграмм на плоскости и поверхностей в пространстве термодинамических переменных. Этот метод послужил основанием новой науки — физико-химического анализа, главной особенностью которой является последовательное применение геометрического метода к изучению химических превращений. Настоящий раздел изложен Гиббсом чрезвычайно сжато и требует от читателя знакомства с геометрией поверхностей и очень хорошего пространственного воображения. Он труден даже для квалифицированных читателей, поэтому укажем литературу, где геометрические методы Гиббса изложены более подробно и доступно.

Графическим методам Гиббса посвящена статья Ф. Шрейнемейкерса «Графическое представление равновесия в бинарных системах с помощью дзета-функции (свободной энергии)» (Комментарии, т. 1, с. 295—325); статья В. Я. Аносова «Методы изображения систем с многими переменными» (Усп. химии, 1936, 5, вып. 7—8, с. 986—997) и кн.: *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ.— Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960; *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с. Последняя книга представляет собой большую монографию учеников Н. С. Курнакова по физико-химическому анализу с изложением истории его открытия.

[19] (с. 122). Этот способ графического представления состава тройных систем, получивший широкое распространение в физической химии, называется методом треугольника Гиббса. Вершины равностороннего треугольника отвечают чистым веществам, каждая сторона — двойной системе из компонентов, указанных на вершинах, которые она соединяет, а каждая точка внутри треугольника — тройной системе, состав которой определяется длиной отрезков, отсекаемых перпендикулярами, опущенными из данной точки на высоту треугольника. Применяется и несколько иной способ построения диаграмм — метод треугольника Розебома, в котором состав тройной смеси также определяется точками внутри треугольника, а состав — длиной отрезков, отсекаемых на сторонах треугольника линиями, проведенными из данной точки. (См. любой курс физической химии, например *Киреев В. А.* Краткий курс физической химии. 5-е изд. М.: Химия, 1978).

[20] (с. 129). Это поясняет рис. 7а, заимствованный из французского перевода работы Гиббса и приведенный в первом русском переводе термодинамических работ Гиббса под редакцией В. К. Семенченко.

[21] (с. 132). Критерии устойчивости и теория критических фаз Гиббса подробно разъяснены в гл. 5—7 «Химической термодинамики» А. Мюнстера. Там обсуждается связь критериев Гиббса с принципом наименьшего принуждения Ле Шателье—Брауна и показано, что этот принцип в простейших случаях эквивалентен гиббсовским критериям устойчивости.

[22] (с. 133). Если n — число независимых компонентов, то согласно правилу фаз n сосуществующих фаз имеют две степени свободы. Например, в случае двух компонентов состояние обеих сосуществующих фаз можно изменять двумя независимыми способами, меняя температуру и давление. При этом ни одна из фаз не исчезнет.

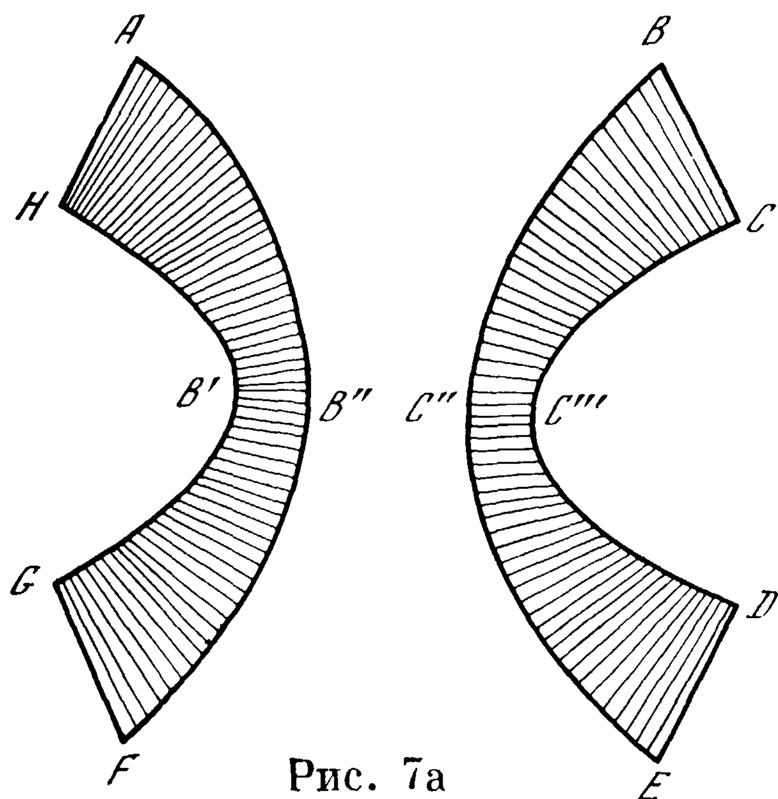


Рис. 7а

Если зафиксировать давление и менять температуру, то мы получим последовательность сосуществующих фаз, которая завершается критической фазой. При немного измененном давлении получается аналогичная последовательность сосуществующих фаз, приводящая к несколько иной критической фазе. Поэтому очевидно, что число независимых изменений, возможных для критической фазы, на единицу меньше вариантности системы и двух фаз. В однокомпонентных системах критические фазы вообще не имеют термодинамических степеней свободы, поэтому в пространстве состояний они представляют собой некоторые сингулярные точки — критические точки.

[23] (с. 135). Действительно, согласно уравнениям (182), а также (17.1) все левые части в системе уравнений (172) обращаются в нуль, откуда и вытекает (203). Другое доказательство основано на том, что критическая фаза может изменяться без изменения величин t_1, μ_1, ..., μ_n (например, в случае двух жидкостей, смешивающихся при критической температуре, которой соответствует определенный состав смеси, можно изменять давление, не нарушая критического состояния).

[24] (с. 140). Непосредственно участвующими в реакции, «ближайшими» (proximate) в отличие от «элементарных» (ultimate), т. е. от химических элементов, Гиббс называет такие вещества, которые можно считать независимыми компонентами безотносительно к каким-либо представлениям о молекулярном строении тел. Другими словами, практически независимыми компонентами фазы можно считать сложные химические соединения, а не составляющие их элементы, если только эти соединения образуются или распадаются при рассматриваемых условиях за промежутки времени, много бо́льшие времени наблюдения фазы. При этом «ближайшие» компоненты являются непосредственно наблюдаемыми. Этот вопрос подробно разбирается в пятом разделе книги Ван-дер-Ваальса И. Д. и Констамма Ф. Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936 (см. в особенности § 103—104).

[25] (с. 141). Можно обратить внимание на то, что Гиббс во многих местах своей работы упоминает классическую реакцию водорода с кислородом. Это одна из проблем, относительно которой во времена Гиббса не было еще полной ясности. Действительно, исчерпывающее термодинамическое описание этой реакции наталкивалось на вопрос о природе пассивных сопротивлений и проблему выбора независимых компонентов. При высоких температурах ($t \gtrsim 400°$ C) реакция водорода с кислородом не предотвращается пассивными сопротивлениями, и состояние системы полностью определяется температурой, давлением и полными количествами водорода и кислорода.

В дальнейшем реакция водорода с кислородом была достаточно хорошо изучена как в гетерогенной области ($t \lesssim 400°$ C), так и при образовании воды со взрывом. Благодаря относительной простоте это явление послужило основой для теории разветвленных цепных процессов (см., например, *Семенов Н. Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958).

[26] (с. 146). Хорошими примерами применения теории термодинамического равновесия в гравитационном поле являются исследования влияния силы тяжести на критические явления в однокомпонентной системе и на расслоение разбавленных растворов (см. *Ван-дер-Ваальс И. Д.* и *Констамм Ф.* Указ. соч., т. 1, гл. II). Этому разделу статьи Гиббса посвящена работа Д. Эндрюса «Условия равновесия гетерогенных масс в поле тяжести и центрифугальных сил» (Комментарии, т. 1, с. 327—335). В книге Мюнстера этому вопросу посвящена гл. 9 — «Поле тяготения, центробежная сила, определение молекулярного веса».

[27] (с. 152). Этому разделу посвящена статья Ф. Кейса «Фундаментальные уравнения идеальных газов и газовых смесей» (Комментарии, т. 1, с. 337—393). Фунда-

ментальные уравнения (т. е. термодинамические функции), вычисленные на основе уравнения Ван-дер-Ваальса, гораздо лучше отражают свойства реальных газов (см. *Ван-дер-Ваальс И. Д.* и *Констамм Ф.* Указ. соч., т. 1, 2, монографию Шотки, Ульриха, Вагнера, а также «Лекции по термодинамике» Г. А. Лоренца, § 73—74, с. 106 (см. литературу в вводном комментарии к этой работе Гиббса)).

28 (с. 157). Сформулированный Гиббсом закон Дальтона строго применим лишь к идеальным газам. Реальные газы подчиняются закону Дальтона с хорошей точностью при давлениях и температурах, далеких от критических значений.

29 (с. 159). Это утверждение не точно. См. предыдущее примечание.

30 (с. 167). В этом разделе Гиббс обсуждает возрастание энтропии при смешении различных газов. Оно равно

$$S - S_0 = R \sum_i n_i \ln \frac{n}{n_i}$$

и зависит только от числа молей n_i компонентов и их суммы $n = \sum_i n_i$, но совершенно не зависит от природы смешиваемых газов. Если предположить, что имеется непрерывный переход от различных газов к смеси тождественных газов, то приходим к парадоксу, который получил название парадокса Гиббса: энтропия возрастала бы при удалении перегородки между газами в одинаковом состоянии и из одинаковых молекул. Это показывает недопустимость подобного предельного перехода. Сам Гиббс не считал это парадоксом. Хорошо известно, что свойства симметрии не могут меняться непрерывно. Причина этого парадокса и его связь с необратимым процессом перемешивания и с обратимым разделением газов с помощью полупроницаемых перегородок хорошо разъяснена Г. А. Лоренцом в его «Лекциях по термодинамике» (§ 70—72, с. 103—106) и А. Зоммерфельдом в курсе «Термодинамика и статистическая физика» (гл. II, § 13, с. 101—108).

Парадоксом Гиббса иногда называют неаддитивность энтропии, которая возникает, когда в ее определении содержится член, пропорциональный $n \ln V$ (*Самойлович А. Г.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Гостехиздат, 1953, § 15, с. 61—65; *Шредингер Э.* Статистическая термодинамика. М.: Изд-во иностр. лит., 1948, гл. 8, с. 60—64). Парадокс Гиббса в этом смысле легко устраняется в термодинамике выбором константы в выражении для энтропии, пропорциональной $n \ln n$, так, чтобы энтропия содержала член $n \ln \frac{n}{V}$. В статистической механике, как это показано Гиббсом, подобной трудности не возникает при соответствующем определении статистических интегралов, основанном на родовых, а не видовых фазах (см. гл. 15 работы Гиббса «Основные принципы статистической механики» в наст. кн.). Квантовая статистическая механика однозначно приводит к аддитивной энтропии. Хотя Гиббс в начале этого раздела использует неаддитивное выражение для энтропии, парадокс Гиббса лучше понимать в первом смысле, как это делает большинство авторов.

31 (с. 186). Изложение основ теории упругости, необходимых для термодинамики упругих тел в этом и следующем разделах, значительно отличается от современного и представляет большие трудности для читателя. Теорию упругости см. в кн.: *Ляв А.* Математическая теория упругости. М.; Л.: ОНТИ, 1935, гл. 1—3; *Лейбензон Л. С.* Курс теории упругости. 2-е изд. М.; Л.: Гостехиздат, 1947, гл. 1—3; *Седов Л. И.* Механика сплошных сред. М.: Наука, 1976, т. 1, гл. 2—4; *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теория упругости. 3-е изд. (Курс физики, т. 7). М., 1965, гл. 1; *Ильюшин А. А.* Механика сплошной среды. М.: Изд-во МГУ, 1971; *Новацкий В.* Теория упругости. М.: Мир, 1975, гл. 1—3. Наиболее экономное изложение теории упругости требует тензорных обозначений, но Гиббс ими не пользуется.

Немного упрощенное изложение этого раздела (без применения тензоров) см. в статье Дж. Райса «Термодинамика деформируемых упругих тел» (Комментарии, т. 1, с. 395—504). Гиббс вводит две различные системы координат для описания деформированного и недеформированного состояний. Проще пользоваться единой системой координат, что делает Райс. Его комментарий состоит из двух частей. В первой дается обзор теории упругости в той мере, насколько это необходимо для понимания гиббсовской теории контакта жидкостей с твердыми телами. Дается анализ однородных и неоднородных деформаций, соотношений между напряжениями и деформациями (обобщенного закона Гука), термодинамики однородно-деформируемых тел. Во второй части подробно комментируются этот и два следующих раздела статьи Гиббса.

Вместо гиббсовских общих обозначений для перехода от деформированного к недеформированному состоянию

$$x = x(x', y', z'),\quad y = y(x', y', z'),\quad z = z(x', y', z') \qquad (31.1)$$

Райс вводит более обычные в теории упругости обозначения

$$x = x' + u(x', y', z'),\quad y = y' + v(x', y', z'),\quad z = z' + w(x', y', z'), \qquad (31.2)$$

где u, v, w — проекции вектора перемещения по осям x, y, z.

В этих обозначениях используемый Гиббсом тензор, определяющий деформацию, равен

$$\frac{\partial x}{\partial x'} = 1 + \frac{\partial u}{\partial x'} \quad \frac{\partial x}{\partial y'} = \frac{\partial u}{\partial y'} \quad \frac{\partial x}{\partial z'} = \frac{\partial u}{\partial z'}$$
$$\frac{\partial y}{\partial x'} = \frac{\partial v}{\partial x'} \quad \frac{\partial y}{\partial y'} = 1 + \frac{\partial v}{\partial y'} \quad \frac{\partial y}{\partial z'} = \frac{\partial v}{\partial z'}$$
$$\frac{\partial z}{\partial x'} = \frac{\partial w}{\partial x'} \quad \frac{\partial z}{\partial y'} = \frac{\partial w}{\partial y'} \quad \frac{\partial z}{\partial z'} = 1 + \frac{\partial w}{\partial z'} \qquad (31.3)$$

Обычный тензор деформации в общем случае имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\frac{\partial u_k}{\partial x_j}\right), \qquad (31.4)$$

где i, j принимают значения 1, 2, 3 соответственно компонентам x, y, z и где предполагается суммирование по дважды встречающимся индексам. В линейном приближении

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right). \qquad (31.5)$$

О выводе уравнений для необходимых и достаточных условий равновесия твердого тела с жидкостью см. Комментарии, т. 1, с. 455—477.

[32] (с. 201). Изменение температуры равновесия твердого тела с жидкостью под влиянием давления разбирается в Комментариях, т. 1, с. 477—492.

[33] (с. 203). О связи между энергией, энтропией и деформацией см. Комментарии, т. 1, с. 481—492.

[34] (с. 203). «Капли принца Руперта» (Prince Rupert's drops) — застывшие, сильно закаленные капли стекла. На русском языке для них принят термин «батавские слезки». В них имеются очень сильные внутренние напряжения, и при поверхностном повреждении, например при отламывании кончика, такая капля мгновенно обращается в мелкие осколки.

[35] (с. 212). Приближенные формулы для энергии и свободной энергии см. в Комментариях, т. 1. с. 492—502.

Формула (444) дает выражение для свободной энергии через инварианты тензора

$$\left\|\begin{matrix} \frac{\partial x}{\partial x'} & \frac{\partial x}{\partial y'} & \frac{\partial x}{\partial z'} \\ \frac{\partial y}{\partial x'} & \frac{\partial y}{\partial y'} & \frac{\partial y}{\partial z'} \\ \frac{\partial z}{\partial x'} & \frac{\partial z}{\partial y'} & \frac{\partial z}{\partial z'} \end{matrix}\right\|, \qquad (35.1)$$

а обычно ее выражают через инварианты тензора деформации ε_{ij}. Это удобнее, так как при малых деформациях соответствует разложению по степеням малости.

Свободная энергия упругого изотропного тела с точностью до членов второго порядка по тензору деформации ε_{ij} равна

$$\psi = \psi_0 + \frac{\lambda}{2}(\varepsilon_{ii})^2 + \mu\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij} = \psi_0 + K(\varepsilon_{ii})^2 + \mu\left(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk}\right)^2 \qquad (35.2)$$

(по дважды входящим индексам предполагается суммирование). Величины ε_{ii} и $\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ij}$ суть инварианты тензора деформаций. Коэффициенты разложения λ, μ называются коэффициентами Ламе, μ имеет смысл модуля сдвига, $K = \lambda + \frac{2}{3}\mu$ — коэффициент всестороннего сжатия. Учитывая (31.3), (31.5) и сравнивая (444) с (35.2), можно найти связь коэффициентов i, f, h с коэффициентами Ламе λ, μ.

[36] (с. 214). В своих комментариях Дж. Райс заметил, что в первой формуле системы (449) содержится неточность и величину R надо определить в виде

$$R = r_0 \frac{\partial X_{Y'}}{\partial(\partial x/\partial y')}$$

и ввести соответствующие изменения в формулы (455), (457), (459), (461). (Комментарии, т. 1, с. 498—501). Укажем, однако, что это замечание касается удобства определения величины R в нелинейном случае, а в линейном случае определения совпадают.

[37] (с. 215). Этот раздел разъяснен в Комментариях (т. 1, с. 502—504), где дан вывод формул (464), (471)—(475).

[38] (с. 219). Начиная с этого раздела излагается гиббсовская термодинамическая теория поверхностных явлений. Ни одно из современных изложений теории капиллярности не может конкурировать с гиббсовским по полноте и глубине изложения. Метод Гиббса в теории капиллярности не связан с какими-либо предположениями о толщине и структуре межфазных слоев, и реальная межфазная граница заменяется геометрической поверхностью, к которой отнесены избытки энергии и массы соприкасающихся фаз и которой приписывается поверхностное натяжение σ. В Комментариях (т. 1, с. 505—708) содержится очень хорошая и обстоятельная статья Дж. Райса «Влияние поверхностных разрывов на равновесие гетерогенных масс. Теория капиллярности», разъясняющая этот и последующие разделы со ссылками на более поздние работы. Это большая статья (204 с.), по существу, небольшая монография из 19 глав, разделенных на мелкие параграфы:

1) Общие замечания (разделяющая поверхность и поверхность разрыва, механический смысл σ);

2) Поверхностное натяжение (внутреннее давление и силы сцепления в жидкостях, потенциал молекулярных сил);

3) Эффекты квазинатяжения у искривленных поверхностей;

4) Статистическое рассмотрение (распределение молекул в соприкасающихся фазах);

5) Разделяющая поверхность (критерий локализации поверхностного натяжения, применение гиббсовской трактовки);

6) Уравнение адсорбции (линейные функциональные соотношения в объемной и в поверхностной фазах, вывод гиббсовского адсорбционного уравнения, экспериментальная проверка);

7) Другие адсорбционные уравнения (экспериментальные изотермы адсорбции, гиббсовское и томсоновское адсорбционное уравнение, экспериментальные законы для поверхностного натяжения Милнера и Чайковского, адсорбционное уравнение Ленгмюра, уравнение Френкеля);

8) Экспериментальная проверка гиббсовского адсорбционного уравнения (опыты Плато, Рамсдена, Милнера, Доннана, Фрумкина, Мак-Бейна);

9) Уравнение Гиббса и структура адсорбционных пленок (непроницаемые пленки, работы Ленгмюра и Адама, унимолекулярные слои и разделяющая поверхность);

10) Десорбция (унимолекулярные слои и отрицательная адсорбция, опыты по скольжению тонких слоев у поверхности);

11) Адсорбция газов и паров на жидкие поверхности (обзор экспериментальных работ);

12) Термические и механические соотношения, связанные с ростом поверхности разрыва (другой вывод результатов этого раздела, эмпирические соотношения, теплота адсорбции, зависимость σ от «возраста» поверхности);

13) Влияние тяготения (зависимость поверхностного натяжения от толщины слоя, кажущаяся несостоятельность аргументов Гиббса);

14) Устойчивость поверхности разрыва (ограниченность динамических условий устойчивости в применении к термическим системам, устойчивость плоской неподвижной границы, иллюстрация метода Гиббса на простых задачах);

15) Образование новых фаз внутри гомогенной жидкости или между двумя фазами;

16) Образование новых фаз около линий и точек разрыва (условие их образования и устойчивости);

17) Жидкие пленки (их свойства, упругость, равновесие, образование пены, стекание пленок);

18) Поверхности твердых тел (поверхностная энергия, контактные углы, сцепление в жидкостях и твердых телах);

19) Скачок потенциала у поверхности (контактная разность потенциалов, работа Липпмана по электрокапиллярности и ее связь с работой Гиббса, теория двойного электрического слоя, работы Гойа, Фрумкина, Батлера, Герцфельда, Стерна, Гуггенгейма.

В качестве комментария к термодинамической теории поверхностного натяжения Гиббса можно использовать книгу *Оно С., Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963 (перевод большой обзорной статьи из 10-го тома второго издания «Handbuch der Physik»), ч. 1; Термодинамика и квазитермодинамика, с. 13—90. В ней можно найти ссылки на более поздние работы, не отраженные в обзоре Райса (Гуггенгейма, Хилла, Кондо, Фаулера, Крамерса, Оно, Гуггенгейма и Адама, Толмена, Баффа).

Другой подход к термодинамике поверхностных явлений, основанный на конечной толщине поверхностного слоя, был пред-

ложен Е. Гуггенгеймом для плоских разделяющих поверхностей и обобщен А. И. Русановым на искривленные поверхности (*Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.).

[39] (с. 220). «Разделяющая поверхность» (dividing surface) — удобная геометрическая абстракция, введенная Гиббсом для описания физически неоднородной межфазовой границы. Положение разделяющей поверхности, пока неопределенное, далее уточняется из соображений упрощения получаемых термодинамических соотношений. Менее определенный термин «поверхность раздела» (separating surface) принят для физической межфазовой границы. Эту область Гиббс называет «поверхностью разрыва» (surface of discontinuity).

[40] (с. 222). «Поверхность разрыва» (surface of discontinuity) не является поверхностью в геометрическом смысле, а соответствует тонкому физически неоднородному межфазовому слою (см. примеч. 39).

[41] (с. 226). Вывод формулы для вариации поверхностной энергии см. Комментарии, т. 1, с. 529—533.

[42] (с. 228). Предложенный Гиббсом очень удобный выбор разделяющей поверхности основан на условии независимости термодинамических соотношений от малых изменений формы поверхности (т. е. от вариации кривизны $\delta(c_1+c_2)$). Это условие по виду совпадает с условием равновесия упругой пленки с натяжением σ, разделяющей фазы. Обсуждение других возможностей для выбора разделяющей поверхности см. в гл. 17 монографии А. И. Русанова (см. примеч. 38). Автор приходит к выводу, что наиболее удобным является гиббсовский выбор поверхности натяжения. Применение других геометрических поверхностей для искривленных поверхностей раздела усложняет термодинамический аппарат и затрудняет физическую интерпретацию. Для плоских поверхностей раздела, как показал Гиббс, иногда удобен и другой выбор разделяющей поверхности.

[43] (с. 229). Уравнение (500) совпадает с условием равновесия мембраны с натяжением σ, что поясняет механический смысл σ как поверхностного или межфазового натяжения.

[44] (с. 229). Этот раздел содержит самые важные выводы гиббсовской термодинамики поверхностных явлений (см. гл. 6 статьи Райса).

[45] (с. 230). Уравнение (508) есть аналог уравнения Гиббса—Дюгема для поверхностной фазы.

[46] (с. 232). Экспериментальные методы теории поверхностных явлений далеко продвинулись вперед со времен Гиббса. Измерены величины адсорбции Γ_i — Гиббс сомневался в том, что это возможно. (Обзор ранних работ, в которых проверялась гиббсовская теория поверхностных явлений, см. в гл. 8 статьи Райса.) Развиты новые методы измерения поверхностного натяжения, исследованы пленки растворимых веществ на поверхности жидкости и твердых тел, электрокапиллярные явления на межфазных границах (см. *Адам Н. К.* Физика и химия поверхностей. М.; Л.: Гостехиздат, 1947; обзор экспериментальных работ по капиллярности и поверхностному натяжению: *Bakker G.* Kapillarität und Oberflächenspannung.— In: Handbuch der Experimentalphysik, Bd 6. Leipzig, 1928).

[47] (с. 233). В настоящее время есть методы для экспериментального определения величин Γ_i (см. лит., цит. в примеч. 46).

[48] (с. 233). В этом разделе Гиббс предлагает такой выбор разделяющей поверхности, чтобы поверхностная плотность одного из компонентов, скажем первого, обращалась в нуль. Соответствующие Γ_i он отмечает индексом в скобках $\Gamma_{i(1)}$. Подобную величину принято называть относительной адсорбцией. Обсуждение этого раздела см. в гл. 6, 7 статьи Райса и на с. 24—28 книги Оно и Кондо. При очень малых давлениях адсорбция пропорциональна давлению (уравнение Генри), при повышении давления адсорбция возрастает и идет все круче вверх, достигая насыщения по мере заполнения поверхности адсорбированными атомами. Для мономолекулярной адсорбции имеет место уравнение Ленгмюра, описывающее выпуклые изотермы адсорбции.

[49] (с. 237). В этом разделе Гиббс исследует условия устойчивости поверхностей разрыва в отношении изменений ее природы и формы (см. обсуждение в гл. 14 статьи Райса).

[50] (с. 252). Этот раздел содержит основные идеи объяснения фазовых переходов, начинающихся с образования зародышей. Такие идеи развивались далее О. Фольмером (*Volmer O.* Kinetik der Phasenumwandlungen. Leipzig, 1939) и получили название «теории зародышей». Истинным творцом теории фазовых переходов является Гиббс (см. комментарии в гл. 15 статьи Райса).

[51] (с. 253). Здесь Гиббс употребляет термин dividing surface в смысле межфазного переходного слоя, который он обычно называет surface of discontinuity. Поэтому в переводе мы воспользовались русским термином «поверхность раздела», означающим физическую переходную границу между фазами.

[52] (с. 258). Условия образования новых фаз см. в гл. 16 статьи Райса.

[53] (с. 274). В этом и последующих шести разделах изложена наиболее полная теория термодинамического равновесия и устойчивости жидких пленок для многофазной системы (см. гл. 17 статьи Райса).

[54] (с. 275). Свойства жидких пленок см. в гл. 17 статьи Райса.

[55] (с. 281). Если уравнение поверхности задано в виде $z = z(x, y)$, то квадрат дифференциала длины дуги на поверхности равен

$$ds^2 = (d\mathbf{r})^2 = E(x, y)\,dx^2 + 2F(x, y)\,dxdy + G(x, y)\,dy^2$$

(первая основная квадратичная форма поверхности), где

$$E = 1 + p^2, \quad F = pq, \quad p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}.$$

Скалярное произведение дифференциала смещения $d\mathbf{r}$ вдоль поверхности и соответствующего приращения $d\mathbf{N}$ единичной нормали к поверхности равно

$$-(d\mathbf{r}d\mathbf{N}) = L(x, y)\,dx^2 + 2M(x, y)\,dxdy + N(x, y)\,dy^2$$

(вторая основная квадратичная форма поверхности), где

$$L = \frac{r}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}}, \quad M = \frac{s}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}},$$

$$N = \frac{t}{\sqrt{1 + p^2 + q^2}}, \quad r = \frac{\partial^2 z}{\partial x^2},$$

$$s = \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}, \quad t = \frac{\partial^2 z}{\partial y^2}.$$

Сумма обратных радиусов кривизны, т. е. удвоенная средняя кривизна, равна

$$c_1 + c_2 = \frac{EN - 2FM + GL}{EG - F^2} = \frac{(1 + p^2)\,t - 2pqs + (1 + q^2)\,r}{(1 + p^2 + q^2)^{3/2}}.$$

Эта формула использована Гиббсом в уравнении (620) (*Смирнов В. И.* Курс высшей математики. М.; Л.: Гостехиздат, 1952, т. 2, гл. 5, разд. 134).

[56] (с. 285). Этот и два последующих раздела, посвященных условиям образования новых масс вблизи пересечения поверхностей разрыва, требуют от читателя хорошего пространственного воображения, поэтому полезна гл. 16 статьи Райса, где приведены разъясняющие рисунки.

[57] (с. 287). У Гиббса опечатка, исправленная в переводе (вместо «поверхности» у него сказано «ребра»).

[58] (с. 288). На рис. 14 вместо криволинейного треугольника изображен обычный треугольник.

[59] (с. 297). Это очень важный раздел, в котором детально рассмотрена термодинамика жидких пленок и объяснен эффект понижения равновесной концентрации поверхностно активных веществ при растяжении пленки (см. гл. 17 статьи Райса).

[60] (с. 299). Величину E называют модулем упругости пленки. Гиббс описывает упругость «толстых» пленок (по сравнению с толщиной переходного слоя), связанную с перераспределением компонентов между наружными и внутренними частями пленки. Упругость толстых, тонких и искривленных пленок в условиях фазового равновесия с учетом конечной толщины поверхностного слоя см. в книге А. И. Русанова (цит. в примеч. 38), гл. 13, § 1—6.

[61] (с. 310). В этом важном разделе Гиббсом заложена основа термодинамической теории роста кристаллов (см. гл. 18 статьи Райса и гл. 10 книги А. И. Русанова, цит. в примеч. 38).

[62] (с. 318). Минимальность величины $\sum_j \sigma_j s_j$ в состоянии термодинамического равновесия называется принципом Гиббса—Кюри. Из него следует теорема Вульфа, согласно которой равновесная форма монокристалла характеризуется точкой Вульфа, удаленной от граней на расстояния, пропорциональные поверхностным натяжениям граней. Наиболее строгий вывод этой теоремы дан Х. Хилтоном (см. гл. 11, § 1 кн. А. И. Русанова, цит. в примеч. 38).

Поверхностное натяжение кристалла как функция направления нормали к грани имеет весьма своеобразный характер. С одной стороны, она есть непрерывная функция угла φ (направления, соответствующего индексам Миллера), а с другой стороны, для каждого φ она имеет две раз-

личные производные — в направлении возрастания и убывания угла, т. е. излом в каждой точке. Этот результат был получен Л. Д. Ландау из условия минимума поверхностной энергии при заданном объеме (*Ландау Л. Д.* О равновесной форме кристаллов.— Собр. тр. М.: Наука, 1969, т. 2, с. 118—125).

[63] (с. 320). Представление Гиббса о периодическом послойном росте кристаллов получило полное подтверждение при изучении кинетики роста кристаллов (*Варма А.* Рост кристаллов и дислокации. М.: Изд-во иностр. лит., 1958; *Хенигман Б.* Рост и форма кристаллов. М., 1961; *Чернов А. Н.* Слоисто спиральный рост кристаллов.— УФН, 1961, **73**, вып. 2, с. 277).

[64] (с. 327). В этом и последующем разделах Гиббс заложил основу термодинамической теории электрокапиллярных явлений и электрохимии, развившихся впоследствии в самостоятельные науки. См. Комментарии, т. 1; *Харнед Г.* Общие свойства идеальных электрохимических приборов, с. 709—735.

В этой статье обсуждается: 1) Вывод общих термодинамических соотношений; 2) Адсорбция и выделение тепла в гальваническом элементе; 3) Явное развитие теории гальванических элементов, неявно содержащейся в гиббсовской термодинамике; 4) Важные теоретические результаты в физической химии, полученные после Гиббса (теория сильных электролитов Дебая и Хюккеля, в которой термодинамические свойства электролитов определяются упорядоченностью во взаимном распределении различных ионов).

С более поздними работами по теории растворов можно ознакомиться по кн.: *Харнед Г.*, *Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1952; *Робинсон Р.*, *Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963; *Кириллин В. А.*, *Шейндлин А. Е.* Термодинамика растворов. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1954; *Фалькенгаген Г.* Электролиты. Л.: ОНТИ, 1935; *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. М.; Л. ГИТТЛ, 1941. Краткое изложение этого раздела Гиббса см. в книге Мюнстера, гл. 8. Электрохимические системы.

[65] (с. 328). Гиббс называет ионами заряженные компоненты электролита, состоящие из ионов в современном смысле слова. Поэтому у Гиббса термин «ион», который он употребляет далее, означает не заряженную частицу, а их макроскопическое количество.

[66] (с. 332). Уравнение (690) — основное в теории электрокапиллярных явлений — получило название уравнения Липпмана. Если известно Γ'_a/α_a, то оно является дифференциальным уравнением, которое определяет капиллярную кривую. Уравнение Липпмана есть следствие соотношения Липпмана—Гиббса (689) или

$$d\sigma = -edV - \sum_i \Gamma_i \, d\mu_i,$$

где Γ_i — поверхностная плотность i-го компонента, e — плотность зарядов. Зависимость σ от V называется электрокапиллярной кривой. О методе ее измерения см.: *Фрумкин Н. М.*, *Багоцкий В. С.*, *Иофа З. А.*, *Кабанов Б. Н.* Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952. Краткое изложение термодинамики электрокапиллярных явлений имеется в курсе теоретической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица «Электродинамика сплошных сред» (М., 1959, гл. 3, § 24).

[67] (с. 333). В этом разделе Гиббс внес существенное дополнение в термодинамическую теорию гальванических элементов. Он показал, что при расчете э.д.с. элемента необходимо учитывать изменение энтропии при прохождении тока через идеальный электрохимический прибор (см. лит., цит. в примеч. 66).

[68] (с. 344). Термодинамические соотношения в форме (699), (700) особенно удобны, так как $-d\zeta$ имеет смысл работы электрического тока элемента.

II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

Основные принципы статистической механики

Монография Гиббса «Основные принципы статистической механики», опубликованная им в 1902 г., высшее достижение его научного творчества, стоит в истории физики, как памятник на рубеже двух столетий. Ее выход знаменует создание новой науки — статистической механики (см. разд. «Дж. Гиббс — основоположник статистической механики» в статье «Научное творчество Дж. Гиббса» в этом издании).

Во втором томе Комментариев к Гиббсу

(«A commentary on the scientific writings of J. W. Gibbs», v. 2. Theoretical Physics, New Haven; London, 1936. 605 p.) помещены три статьи А. Гааса и три статьи П. Эпштейна, имеющие отношение к этой монографии. Цель этих комментариев — сделать более доступной монографию Гиббса: дать последовательное изложение его результатов, разъяснить те части оригинального текста, которые могут представлять трудности для читателя, и привести все необходимые математические средства. Первая статья А. Гааса «Гиббс и статистическая концепция в физике» (с. 161—178) — краткий очерк о предшественниках Гиббса (Клаузиус, Максвелл, Больцман), программе и методе Гиббса, об основных принципах статистической механики и о развитии ее после Гиббса.

Вторая статья А. Гааса «Основные результаты статистической механики Гиббса» (с. 179—296) содержит детальное и систематическое изложение результатов Гиббса. В ней 10 глав: 1) Фазовое пространство; 2) Сохранение фазового объема; 3) Каноническое распределение по фазам; 4) Статистическая аналогия энтропии; 5) Фазовые объемы и распределения по конфигурациям; 6) Объем в пространстве скоростей; 7) Функции энергии, введенные Гиббсом; 8) Микроканоническое распределение по фазам; 9) Статистические аналогии для термодинамического равновесия и возрастания энтропии; 10) Вывод основных идей волновой механики из гиббсовской концепции фазового пространства.

Это интересная статья, где ясно изложены все основные результаты статистической механики Гиббса. Серьезное возражение вызывает лишь гл. 10, где сделана попытка связать квантовомеханическое уравнение Шредингера с гиббсовской концепцией вероятности состояний в фазовом пространстве. В действительности идеи Гиббса переносятся в квантовую статистическую механику через понятие квантового состояния, но это понятие не может быть выведено из идей классической статистической механики.

Третья статья А. Гааса «Специальные комментарии к статистической механике Гиббса» (с. 297—460) содержит специальные комментарии к статистической механике Гиббса по главам его монографии. Она имеет два дополнения — Канонические уравнения движения и Вспомогательные теоремы из теории детерминантов, функциональных определителей и квадратичных форм. Это полезные дополнения, так как Гиббс предполагает, что эти математические сведения уже известны читателю. Статья Гааса не рассчитана на самостоятельное чтение, а лишь на чтение, одновременное с штудированием монографии Гиббса.

Первая статья П. Эпштейна «Применение методов Гиббса к современной термодинамике» (с. 59—112) относится к работам Гиббса как по термодинамике, так и по статистической механике. Она состоит из небольших разделов:

1) Введение, где обсуждается роль Гиббса в истории науки; 2) Тепловая теорема Нернста; 3) Планковская формулировка теоремы Нернста; 4) Теория теплоемкости твердых тел; 5) Применения к идеальным газам; 6) Растворы переохлажденных жидкостей; 7) Недостижимость абсолютного нуля; 8) Химические константы одноатомных газов; 9) Вырождение идеальных газов; 10) Конденсация идеального газа Бозе — Эйнштейна; 11) Электронный газ в классической теории; 12) Вырожденный электронный газ; 13) Влияние теории относительности; 14) Равновесие водорода и гелия; 15) Пределы применимости термодинамики (броуновское движение и флюктуации). Многое из этого материала было использовано автором в его курсе термодинамики (*Эпштейн П. С.* Курс термодинамики. М.; Л.: Гостехиздат, 1948. 419 с.).

В настоящее время статистическая термодинамика, основанная на методе Гиббса, далеко продвинулась вперед по сравнению с этим обзором.

Приложение статистической механики Гиббса к конкретным задачам вычисления термодинамических функций вещества (неидеальных газов, твердых, тел, жидкостей) превратилось в обширную область теоретической физики — статистическую термодинамику, с ней можно ознакомиться по учебникам: *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с., где особое внимание уделяется классическим неидеальным газам; *Хуанг К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с., где основное внимание обращено на квантовые системы; *Исихара А.* Статистическая физика. М.: Мир, 1973. 471 с.— или по соответствующим томам курса теоретической физики Ландау Л. Д. и Лифшица Е. М. (Статистическая физика. 3-е изд., ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с., теор. физ.— т. 5); *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Статистическая физика, ч. 2. М.: Наука, 1978. 448 с. (теор. физ.— т. 9). Обширную библиографию по статистиче-

ской механике можно найти в кн.: *Münster A.* Statistical thermodynamics. New York; London, 1969, v. 1, и в его большой обзорной статье «Принципы статистической механики» (Handbuch der Physik, Bd. III/2. B. etc: Springer-Verl., 1959, S. 176—412).

За последние годы имеется тенденция объединять изложение равновесной и неравновесной статистической механики, как, например, в кн.: *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978, т. 1. 405 с., т. 2. 399 с.; *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая механика. М.: Наука, 1971. 415 с.

Вторая статья П. Эпштейна «Критическая оценка статистической механики Гиббса» (с. 461—519) посвящена главным образом вопросам обоснования метода статистических ансамблей Гиббса и написана под сильным влиянием широко известной обзорной статьи П. и Т. Эренфестов (*Ehrenfest P.*, *Ehrenfest T.* Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik.— In: Enzikl. math. Wiss., 1911, Bd. 4, 4 Teilband, Art. 32), где содержится глубокий критический анализ статистических методов в механике. Обсуждаются основания для выбора априорных вероятностей в фазовом пространстве и замены средних по времени на средние статистические, теорема о возвратах Пуанкаре, критика Н-теоремы Цермело и Лошмидтом. Обсуждение более поздних работ и литературы см.: *Уленбек Дж.*, *Форд Дж.* Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965, 307 с. (гл. 1) и примечания к ним, а также в цитированной выше большой энциклопедической статье А. Мюнстера «Принципы статистической механики», посвященной основным вопросам классической и квантовой механики.

Третья статья Эпштейна «Гиббсовские методы в квантовой статистике» (с. 521—584) содержит краткий очерк по квантовой механике, обсуждение априорных вероятностей в квантовой статистике, симметрии и антисимметрии волновых функций и квантовых статистик Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна, термодинамической аналогии в квантовой статистике по И. Нейману (*Нейман И.* Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964, с. 281—292). Таким образом, в ней обсуждаются лишь самые основные понятия квантовой статистики, которая в 1936 г., когда писалась эта статья, была еще очень молодой наукой. В настоящее время гиббсовский метод, обобщенный на квантовые системы, получил очень широкое развитие и многочисленные приложения (см. лит., цит. при обсуждении первой статьи Эпштейна, а также *Боголюбов Н. Н.* Лекции по квантовой статистике.— Избр. тр. В 3-х т. Киев, 1970, т. 2, с. 287—520).

[1] (с. 352). Интегралы уравнений движения Гиббс называет интегральными уравнениями. При переводе была принята современная терминология.

[2] (с. 357). В оригинале в левой части формулы (19) для частной производной по времени используется обозначение $(dD/dt)_{p,\,q}$. Повсюду, где это возможно, мы сочли целесообразным приблизить обозначения Гиббса к современным. В дальнейшем незначительные изменения в обозначениях особо оговариваться не будут.

[3] (с. 359). В современной литературе по гидродинамике принято говорить, что уравнение $\operatorname{div} \mathbf{v} = 0$ выражает условие несжимаемости жидкости. В фазовом пространстве роль $2n$-мерной скорости играет набор $(\dot p_1, \dot q_1, \ldots, \dot p_n, \dot q_n)$.

[4] (с. 362). Как известно из алгебры, производная определителя получается его построчным (или постолбцовым) дифференцированием. Поэтому

$$\frac{d}{dt}\,\frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(p_1'', \ldots, q_n'')} = \frac{\partial(\dot p_1, \ldots, q_n)}{\partial(p_1'', \ldots, q_n'')} + \ldots + \frac{\partial(p_1, \ldots, \dot q_n)}{\partial(p_1'', \ldots, q_n'')}$$

и

$$\left[\frac{d}{dt}\,\frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(p_1'', \ldots, q_n'')}\right]_{t''=t} = \frac{\partial(\dot p_1, \ldots, q_n)}{\partial(p_1, \ldots, q_n)} + \ldots + \frac{\partial(p_1, \ldots, \dot q_n)}{\partial(p_1, \ldots, q_n)}\,.$$

Но $\partial p_i/\partial q_j = \partial q_i/\partial p_j = 0$, и если $i \neq j$, то $\partial p_i/\partial p_j = \partial q_i/\partial q_j = 0$. С учетом этих равенств первый якобиан в правой части приводится к верхнему треугольному виду

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \dot p_1}{\partial p_1} & \frac{\partial \dot p_1}{\partial p_2} & \ldots & \frac{\partial \dot p_1}{\partial q_{n-1}} & \frac{\partial \dot p_1}{\partial q_n} \\ 0 & 1 & \ldots & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{\partial \dot p_1}{\partial p_1}.$$

Аналогично последующие якобианы равны $\partial \dot p_2/\partial p_2, \ldots, \partial \dot q_n/\partial q_n$, и интересующая нас

производная при $t'' = t$ сводится к сумме $\partial \dot{p}_1/\partial p_1 + \ldots + \partial \dot{q}_n/\partial q_n$.

[5] (с. 363). Соотношение (33) можно доказать более прямым способом, минуя этап с введением момента t''. Выполним дифференцирование якобиана как определителя порядка $2n$:

$$J = \frac{\partial (x_1, \ldots, x_{2n})}{\partial (x_1', \ldots, x_{2n}')},$$

где при $1 \leqslant i \leqslant n$ $x_i = p_i$, $x_{n+i} = q_i$. Дифференцируя по времени, получим

$$\frac{dJ}{dt} = \sum_{i,k} \frac{\partial J}{\partial a_{ik}} \dot{a}_{ik} = \sum_{i,k} A_{ik} \dot{a}_{ik},$$

где $a_{ik} = \partial x_i/\partial x_k'$, A_{ik} — алгебраическое дополнение элемента a_{ik} в J. Записывая

$$\dot{a}_{ik} = \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial x_k'} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_k'} = \sum_l \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial x_k'} = \sum_l \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} a_{lk},$$

имеем

$$\frac{dJ}{dt} = \sum_{i,l} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} \sum_k A_{ik} a_{lk} = \sum_{i,l} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} (J\delta_{il}) = J \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i}.$$

При выводе последней формулы было использовано правило разложения определителя по своему столбцу при $i = l$ и соотношение ортогональности алгебраических дополнений элементам другого столбца

$$\sum_k A_{ik} a_{lk} = 0 \quad \text{при } i \neq l.$$

[6] (с. 364). Гиббс называет P коэффициентом вероятности фазы.

[7] (с. 366). В классической механике единица измерения фазового объема произвольна, однако в квантовой механике для нее появляется естественная система единиц, определяемая минимальным допустимым размером ячейки в фазовом пространстве, который в одномерном случае равен постоянной Планка $h = 2\pi\hbar$. Поэтому минимальный размер ячейки в фазовом пространстве одной частицы равен h^3, а в фазовом пространстве N частиц — h^{3N}. Следовательно, безразмерный элемент фазового объема равен $(dp_1 \ldots dp_{3N} dq_1 \ldots dq_{3N})/h^{3N}$. Или, если учесть, что перестановка тождественных частиц не меняет состояния (см. гл. XV), он равен $(dp_1 \ldots dp_{3N} dq_1 \ldots dq_{3N})/N! h^{3N}$.

Вместо (46) условие нормировки на безразмерный фазовый объем имеет вид

$$\frac{1}{N!\, h^{3N}} \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int P \, dp_1 \ldots dq_{3N} = 1.$$

При такой нормировке плотность вероятности P становится безразмерной, как и ее логарифм η. Эта нормировка P становится необходимой, если классическую статистическую механику рассматривать как предельный случай квантовой.

[8] (с. 368). Константу C следует определить из условия

$$C \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-F(x_1, \ldots, x_{2n})} dx_1 \ldots dx_{2n} = 1,$$

где $x_i = p_i' - P_i'$, $x_{n+i} = q_i' - Q_i'$, $1 \leqslant i \leqslant n$, и F — квадратичная форма $\Sigma f_{ik} x_i x_k$.

Совершая линейное преобразование

$$x_i = \sum_l \alpha_{il} x_l',$$

приводим F к диагональному виду

$$\sum_{i,k} f_{ik} x_i x_k = \sum_{i,k,l,m} f_{ik} \alpha_{il} \alpha_{km} x_l' x_m' = \sum_l x_l'^2.$$

Отсюда

$$\sum_{i,k} f_{ik} \alpha_{il} \alpha_{km} = \delta_{lm},$$

и соответствующие определители $f = \det \| f_{ik} \|$ и $\alpha = \det \| \alpha_{ik} \|$ связаны соотношением

$$f\alpha^2 = 1.$$

Определитель f называется дискриминантом квадратичной формы F. Учитывая, что

$$\partial (x_1, \ldots, x_{2n})/\partial (x_1', \ldots, x_{2n}') = \alpha,$$

записываем это условие нормировки как

$$C\alpha \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int e^{-\sum_l x_l'^2} dx_1' \ldots dx_{2n}' = C\alpha \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x'^2} dx' \right]^{2n} = 1,$$

Откуда получаем

$$C\alpha\pi^n = C\pi^n/\sqrt{f} = 1,$$

т. е. требуемое соотношение (54).

[9] (с. 370). Гиббс приводит название лишь одного раздела статьи Больцмана «Einige allgemeine Sätze über Warmegleichgewicht» (Wien. Ber., 1871, S. 679—711). См. также: *Больцман Л.* Лекции по теории газов. М.: Гостехиздат. 1956, гл. III.

[10] (с. 371). Постоянная a отвечает произвольному выбору начального момента времени: все переменные r_i, $1 \leqslant i \leqslant 2n$, зависят лишь от разности $t - a$, откуда и получается (72).

[11] (с. 371). Функции $b, \ldots, h$ и $t - a$ независимы в том смысле, что они могут быть приняты за координаты фазовой точки на равных основаниях с ее каноническими координатами $r_1, \ldots, r_{2n}$. Поэтому $\partial(t - a, \; b, \ldots, \; h)/\partial(r_1, \ldots, r_{2n}) \neq 0$.

[12] (с. 371). Оставшиеся координаты r_1, r_2 зависят от постоянных интегрирования a, b при фиксированных $c, \ldots, h$: $r_1 = r_1(a, b)$, $r_2 = r_2(a, b)$. Дифференцирование этих функций приводит к выписанным линейным уравнениям, и если рассматривать в них da и db как неизвестные, то формула (74) отвечает правилу Крамера.

[13] (с. 375). Распределение с плотностью вероятности (91) называется теперь каноническим распределением Гиббса, а соответствующий ансамбль систем, находящихся в контакте с термостатом при температуре Θ, — каноническим ансамблем Гиббса. Интеграл (92) называется статистическим интегралом.

[14] (с. 381). Равенство периодов (т. е. собственных частот) у некоторых нормальных колебаний означает, что в системе имеется вырождение. Введение малых сил снимает это вырождение, расщепляя одну собственную частоту на несколько различных частот, причем их число совпадает с кратностью вырождения. Это приводит к перераспределению энергии между нормальными колебаниями, которое сохраняется и после того, как малые силы обращаются в нуль.

[15] (с. 387). В общем случае импульсы являются линейными функциями компонент скорости; например

$$p_1 = a_{11}\dot{q}_1 + a_{12}\dot{q}_2 + \ldots + a_{1n}\dot{q}_n,$$

где коэффициенты $a_{11}, \ldots, a_{1n}$ зависят лишь от координат.

Отсюда

$$p_1/\dot{q}_1 = a_{11} + a_{12}(\dot{q}_2/\dot{q}_1) + \ldots + a_{1n}(\dot{q}_n/\dot{q}_1).$$

Поскольку, по предположению, отношение компонент скорости во время действия сил остается постоянным, а координаты не успевают измениться, отношение $p_1/\dot{q}_1$ также постоянно. Таким образом,

$$\int \dot{q}_1 dp_1 = \int (\dot{q}_1/p_1)\, p_1 dp_1 = (\dot{q}_1/p_1) \int p_1 dp_1,$$

т. е. получаем формулу (131).

[16] (с. 390). Этот случай отвечает системе, состоящей из связанных гармонических осцилляторов.

[17] (с. 397). Кажется удивительным, что экспоненциальные функции $\exp(\eta_q)$ и $\exp(\eta_p)$ имеют нетривиальные физические размерности. Дело в том, что для измерения полного фазового объема $dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n$ имеется универсальная система единиц (см. примеч. 7), в то время как в случае конфигурационных и скоростных объемов, рассматриваемых по отдельности, таковой нет.

[18] (с. 399). Когда говорится о независимых скоростях $V_1, \ldots, V_n$, то подразумевается, что $V_1, \ldots, V_n$ — линейно независимые векторы некоторого линейного пространства W. Векторы

$$V_0 = a_1 V_1 + \ldots + a_n V_n, \quad 0 \leqslant a_i \leqslant 1,$$

образуют параллелепипед, и необходимо найти его объем. Как уже неоднократно указывал Гиббс, кинетическая энергия — это вещественнозначная симметрическая билинейная форма ε: $W \times W \to \mathbf{R}$, такая, что $\varepsilon(V_i, V_i)$ представляет собой кинетическую энергию, связанную со скоростью V_i. Полная кинетическея энергия системы равна

$$\varepsilon\Big(\sum_{i=1}^{n} V_i, \sum_{j=1}^{n} V_j\Big) = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon(V_i, V_i) + \sum_{i \neq j} \varepsilon(V_i, V_j).$$

Если «кинетическая энергия, связанная с суммой любых двух из этих скоростей, является суммой кинетических энергий, соответствующих этим скоростям по отдельности», то это значит, что при $i \neq j$

$$\varepsilon(V_i + V_j, V_i + V_j) = \varepsilon(V_i, V_i) + \varepsilon(V_j, V_j),$$

т. е. $\varepsilon(V_i, V_j) = 0$, и векторы $V_1, \ldots, V_n$ попарно ортогональны относительно скалярного произведения ε. Таким образом.

искомый объем равен произведению норм $|V_i| = \sqrt{2\varepsilon(V_i, V_i)}$, т. е. равен

$$\sqrt{2\varepsilon(V_1, V_1) \ldots 2\varepsilon(V_n, V_n)}.$$

В частности, если для описания n частиц выбраны декартовы координаты, то $\varepsilon(V_i, V_i) = (^1/_2)m_iV_i^2$, и последняя формула дает

$$(m_1 \ldots m_n)^{1/2} V_1 \ldots V_n.$$

Если векторы $V_1, \ldots, V_n$ не ортогональны, то можно воспользоваться индуктивным процессом ортогонализации Грама—Шмидта (см., например: *Ленг С.* Алгебра. М.: Мир., 1968, с. 410). Запишем V_2 в виде суммы двух векторов V_2' и V_2'', причем вектор V_2' направлен по V_1, а V_2'' — ортогонален V_1:

$$V_2 = V_2' + V_2'', \quad V_2' = \alpha V_1, \quad \varepsilon(V_1, V_2'') = 0.$$

Отсюда

$$0 = \varepsilon(V_1, V_2'') = \varepsilon(V_1, V_2) - \alpha\varepsilon(V_1, V_1),$$

т. е.

$$\alpha = \varepsilon(V_1, V_2)/\varepsilon(V_1, V_1)$$

и

$$V_2'' = V_2 - \frac{\varepsilon(V_1, V_2)}{\varepsilon(V_1, V_1)} V_1.$$

Аналогично строятся векторы V_3''', ... Все они взаимно ортогональны, их нормы совпадают с высотами параллелепипеда, натянутого на $V_1, \ldots, V_n$, и поэтому его объем равен

$$\sqrt{2\varepsilon(V_1, V_1)\, 2\varepsilon(V_2'', V_2'') \ldots 2\varepsilon(V_n^{(n)}, V_n^{(n)})}.$$

В последующем абзаце Гиббс вводит величины ε_{ij}, которые при всех i, j суть не что иное, как

$$\varepsilon(V_i + V_j, V_i + V_j) - \varepsilon(V_i, V_i) - \varepsilon(V_j, V_j) = 2\varepsilon(V_i, V_j).$$

[19] (с. 402). В указанной Гиббсом работе Клаузиуса по механической теории теплоты показано, что эффект действия тепла заключается в ослаблении связей между молекулами и увеличении средних расстояний между ними. В качестве меры этого эффекта Клаузиус ввел величину Z, названную им по-немецки disgregation. Мы переводим этот термин как «дисгрегация» (антоним к «аггрегации»). Величину Z Клаузиус определил по соотношению

$$Z = \int \frac{dL}{T},$$

где T — абсолютная температура, dL — дифференциал работы — как внешней, так и внутренней. Внутренняя работа равна уменьшению внутренней потенциальной энергии тела $d\varepsilon_q$. Внешняя работа равна

$$A_1da_1 + A_2da_2 + \ldots$$

Из определения Z вытекает соотношение

$$d\varepsilon_q = TdZ - A_1da_1 - A_2da_2 - \ldots,$$

аналогичное уравнению (184), где средний показатель вероятности есть дисгрегация.

[20] (с. 402). Подставляя (187) и (188) в (186), получаем

$$\overline{\eta}_p = -\frac{1}{2} n - \frac{1}{2} n \ln(2\pi\Theta),$$

и дифференцирование (188) даст

$$d\psi_p/d\Theta = -\frac{1}{2} n - \frac{1}{2} n \ln(2\pi\Theta).$$

Отсюда вытекает (189). Дифференцируя $\overline{\eta}_p$, имеем $d\overline{\eta}_p = -(^1/_2)\, nd\Theta/\Theta$ и, сравнивая это с соотношением $d\overline{\varepsilon}_p = (^1/_2)nd\Theta$, приходим к (190).

[21] (с. 402). Уравнение (190) было в другой форме получено Клаузиусом в цитированной выше работе. Он вводит величину

$$Y = \int \frac{dH}{T},$$

где dH — количество тепла, переданное телу в бесконечно медленном процессе. С точки зрения кинетической теории следует заменить dH на $d\overline{\varepsilon}_p$ и, следовательно, $d\overline{\varepsilon}_p = TdY$. Поэтому величина Y у Клаузиуса соответствует величине $-\overline{\eta}_p$ у Гиббса.

[22] (с. 415). В самом деле, из уравнения (256) имеем

$$\overline{(\varepsilon + D)\, u} = \overline{(\varepsilon + D)\, \bar{u}} = (\overline{\varepsilon} + D)\bar{u}.$$

[23] (с. 424). Фактически, записывая формулы типа (304), Гиббс оперирует с интегралом Стилтьеса. Ясно, что функция, определяемая формулой (304), будет непрерывной, только если множество точек разрыва функции V_q имеет меру нуль.

[24] (с. 438). Напомним, что приводимая Гиббсом формула дает представление дельта-функции через слабый предел однопараметрического семейства функций $\exp[-(\varepsilon - \varepsilon')^2/\omega^2]$ (см., например, *Владимиров В. С.* Уравнения математическо-

физики. М.: Наука, 1967, с. 89). А именно,

$$\frac{1}{\omega\sqrt{\pi}}\exp(-x^2/\omega^2)\to\delta(x),\quad \omega\to 0$$

в том смысле, что для любой основной функции φ

$$\varphi(0)=\int\varphi(x)\,\delta(x)\,dx=$$
$$=\lim_{\omega\to 0}\int\varphi(x)\frac{1}{\omega\sqrt{\pi}}\exp(-x^2/\omega^2)\,dx.$$

Таким образом, плотность распределения вероятностей P в микроканоническом ансамбле представляется как

$$P=A^{-1}\delta(\varepsilon_p+\varepsilon_q-\varepsilon),$$

причем

$$A=\int\delta(\varepsilon_p+\varepsilon_q-\varepsilon)\,dp_1\ldots dq_n.$$

[25] (с. 440). Нетрудно показать, что в этом случае микроканоническое распределение не нормируемо. Возьмем в качестве координаты угол φ, отсчитываемый от наивысшей точки окружности, радиус которой равен R. Тогда $\varepsilon_p=(1/2)\,mR^2\dot\varphi^{-2}$, $\varepsilon_q=mgR\,(1+\cos\varphi)$, и обобщенный импульс $p=\partial\varepsilon_p/\partial\dot\varphi=mR^2\dot\varphi$, откуда $\varepsilon_p=p^2/2mR^2$. Нормировочная постоянная A имеет вид (см. примеч. [24])

$$A=\int_0^{2\pi}d\varphi\int_{-\infty}^{+\infty}dp\,\delta(\varepsilon_p+\varepsilon_q-\varepsilon).$$

Интегрируя дельта-функцию по импульсу, получаем

$$A=\sqrt{2mR^2}\int_0^{2\pi}\frac{d\varphi}{\sqrt{\varepsilon-mgR\,(1+\cos\varphi)}}\,.$$

При $\varepsilon=2\,mgR$ это выражение пропорционально логарифмически расходящемуся интегралу

$$\int_0^{2\pi}d\varphi/\sqrt{1-\cos\varphi}.$$

[26] (с. 440). Вероятность обнаружить материальную точку на дуге окружности $Rd\varphi$ (см. примеч. [25]) пропорциональна времени, которое требуется на прохождение этого участка, т. е. пропорциональна $Rd\varphi/\dot\varphi$. Но

$$\dot\varphi\sim\sqrt{\varepsilon-mgR\,(1+\cos\varphi)},$$

и при $\varepsilon=2\,mgR$ скорость $\dot\varphi$ обращается в нуль в наивысшей точке $\varphi=0$. Поэтому, если «мы попытаемся распределить некоторое число материальных точек... как можно ближе к состоянию статистического равновесия», то нам придется поместить все их в одну точку $\varphi=0$. Никакого непрерывного распределения при этом не получится.

[27] (с. 448). В гл. XI Гиббс устанавливает глубокую взаимосвязь вариационных принципов и свойств различных распределений, плодотворность которой была подтверждена всей последующей историей развития статистической механики. В частности, вариационные принципы представляют наиболее надежный и прямой путь для нахождения распределений квазиравновесных и неравновесных ансамблей. С соответствующими направлениями можно ознакомиться по книгам: *Jaynes E. T.* Information theory and statistical physics: Brandeis Lection, 1963, v. 3, p. 160; *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.

[28] (с. 456). Цитируемая Гиббсом работа Пуансо находится в J. Math. et Appl., 1851, 16, p. 9—129, 289—336.

[29] (с. 457). Здесь Гиббс дает набросок чрезвычайно простого доказательства так называемой теоремы Пуанкаре о возвратах. Со строгими математическими аспектами этой теоремы и связанными с ней глубокими вопросами можно познакомиться по кн.: *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир., 1965, гл. III.

[30] (с. 459). Высказанные здесь идеи оказали огромное воздействие на весь последующий ход развития статистической механики. Пытаясь формализовать построенные на аналогиях рассуждения Гиббса, П. и Т. Эренфесты (*Ehrenfest P.*, *Ehrenfest T.* Op. cit.) ввели в обиход теоретиков так называемое «крупнозернистое» («Grobe dichte») распределение, получающееся из точной функции распределения усреднением по «физическим малым» ячейкам фазового пространства. Позже Дж. Кирквуд (*Kirkwood J. G.*— J. Chem. Phys., 1946, 14, p. 188; 1947, 15, p. 72) заменил фазовое усреднение сглаживанием по небольшим промежуткам времени и вывел уравнение Больцмана. Неожиданное и, по-видимому, наиболее глубокое развитие идей Гиббса было осуществлено Н. Н. Боголюбовым (*Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике М.: Л., 1946), разработавшим чрезвычайно мощный метод построения асимп-

тотических решений уравнений статистической механики. Роль «крупнозернистых» переменных у Боголюбова играют медленно изменяющиеся функции, например одночастичная функция распределения.

[31] (с. 461). Координата и импульс одномерного осциллятора изменяются по закону

$$q = a \sin \omega t, \quad p = b \cos \omega t, \quad b/a = m\omega.$$

В этом случае семейство фазовых траекторий — это семейство эллипсов

$$q^2/a^2 + p^2/b^2 = 1.$$

Если частота ω не зависит от энергии, то все фазовые точки обходят начало координат синхронно, и никакого «перемешивания» не происходит. Если же ω зависит от энергии, то фазовые точки, лежащие на различных эллипсах, будут двигаться с различными скоростями — в точности так же, как в примере с черно-белой жидкостью, угловая скорость которой зависит от расстояния до оси.

[32] (с. 463). Проблемы, затронутые Гиббсом в XII главе (и все еще далекие от окончательного разрешения), в настоящее время образуют остов эргодической теории, с основными положениями которой можно познакомиться по рассчитанному на читателя-физика приложению к кн.: *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978, т. II, с. 354—390.

[33] (с. 489). В современной русскоязычной литературе по физике нет устойчивой традиции перевода терминов «generic» и «specific». Мы (вместе с прежним переводчиком Гиббса К. В. Никольским) передаем их как «родовой» и «видовой» соответственно, что согласуется с употреблением этих терминов в биологии, логике и философии. Сами термины «род» (genos) и «вид» (eidos) пришли из древнегреческой философии, и их систематически использовал Аристотель.

[34] (с. 491). В настоящее время принято называть величину μ_i ($1 \leqslant i \leqslant h$) химическим потенциалом i-го компонента, а ансамбль, распределенный по закону (499),— большим каноническим ансамблем Гиббса. Величина Ω называется большой статистической суммой.

ДЖОЗАЙЯ ВИЛЛАРД ГИББС. БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК[1]

У. И. ФРАНКФУРТ

Джозайя Виллард Гиббс родился 11 февраля 1839 г. на северо-востоке США — в Нью-Хейвене, штат Коннектикут. Семья Гиббсов была одной из самых просвещенных в городе. Многие из его предков со стороны отца окончили Гарвард, Йель, Принстон. В этой семье встречались агрономы, юристы, теологи. Отец Джозайи окончил Йельский колледж в 1809 г., затем несколько лет посвятил изучению сирийского, халдейского и древнееврейского языков. В 1819 г. он получил в Гарварде степень доктора искусств, а позднее стал профессором в богословской школе в Нью-Хейвене. Ему принадлежит ряд работ по сравнительной грамматике индоевропейских языков, по археологии. В семье матери Гиббса встречались математики и физики. Один из ее предков, физик Джонатан Диккинсон, был первым президентом Принстона. Ее отец, дед Джозайи, был профессором физики и химии.

В 1848 г. Джозайя поступил в частную школу, но через год перешел в школу Гопкинса, считавшуюся лучшей в городе. В ней основное внимание уделялось классическим языкам, английской грамматике и сочинениям. Из математических дисциплин изучались арифметика и алгебра. В 1854 г., сдав вступительные экзамены, он поступил в Йельский колледж. В колледже профессорами Гиббса были Силлимэн-младший, Ольмстед (физика), Ньютон (математика). Последний был известен многолетними наблюдениями падающих звезд и метеоров, при обработке которых он пользовался новым тогда статистическим методом. Он был иностранным членом Лондонского королевского общества. Весной 1858 г. Гиббс окончил колледж. Осенью того же года он поступил на «отделение наук» Йельского университета для продолжения образования в области математики и техники. В 1861 г. умер отец, юноша Гиббс стал главой семьи, и на его плечи легла забота о сестрах — Анне, Юлии и Эмилии. Он продолжает занятия в университете.

Для диссертации Гиббс выбрал техническую тему: «О форме зубьев цилиндрической зубчатой передачи». В 1863 г. диссертация была успешно защищена и Гиббс стал доктором философии. После защиты диссертации Гиббс был назначен на три года преподавателем Йельского колледжа. Первые два года он преподавал латынь и только на третий год выбрал курс по своему желанию — физику. Сохранившиеся заметки Гиббса позволяют выделить три темы, привлекавшие внимание молодого ученого. Первые две — разработка конструкции экономичной гидравлической турбины с простым и надежным регулятором скорости и изобретение воздушного тормоза для железнодорожных вагонов — носили прикладной характер, третья — метрическая система мер — имела и теоретическое и практическое значение.

В 1866 г. истек трехлетний срок назначения Гиббса на должность преподавателя колледжа, и в августе того же года он вместе с двумя своими

[1] Статья написана на основе кн. *Франкфурт У. И., Френк А. М.* Джозайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964.



Отец Дж. В. Гиббса



Мать Дж. В. Гиббса

сестрами отплыл в Европу для продолжения образования. Они остановились в Париже. Из сохранившихся записных книжек и расписания занятий видно, что он посещал курсы Шаля по высшей геометрии, Лиувилля по теории чисел, Дюамеля по высшей алгебре, Дарбу по математической физике и механической теории тепла, Серре по небесной механике и эллиптическим функциям. В то же время Гиббс знакомится с трудами французских классиков физики и математики — Лагранжа, Лапласа, Пуассона и Коши. Летом 1867 г. он направился в Берлин. Если в Париже Гиббс бóльшую часть времени уделял математике, то в Берлине он занимался в основном физикой и механикой. Он знакомится с трудами Гаусса, Клебша, Якоби, Гамильтона по теоретической механике; Френеля, Гамильтона и других — по оптике; Липшица, В. Томсона, К. Неймана — по электродинамике. На 1868/69 учебный год Гиббс переезжает в Гейдельберг, где в это время работали Гельмгольц, Бунзен, Кирхгоф.

После возвращения из Европы он поселился вместе с сестрами в отцовском доме. За время отсутствия Вилларда муж сестры Юлии перестроил дом с тем, чтобы в нем могла удобно жить вся семья. Гиббс назначается профессором математической физики Йельского университета без жалованья. Для самого Гиббса такое положение было не лишено определенных преимуществ. Оно позволяло не загружаться большим числом обязательных занятий и освобождало от различных хлопотных обязанностей, возлагавшихся на штатных преподавателей. Его материальное положение было достаточным, чтобы обеспечить независимое существование. Тихий провинциальный Нью-Хейвен давал Гиббсу все, что нужно для работы: спокойную жизнь в семье, необходимые книги в личной и в университетской библиотеках,



Гиббс — студент

достаточно свободного времени для углубленных размышлений, почитание студентов и коллег, живописные окрестности для прогулок. В 1871/72 учебном году у Гиббса занимались только два студента: Чарльз Гастингс и Артур Райт. Оба впоследствии стали профессорами Йельского университета и членами Национальной академии наук. В качестве основного курса Гиббс выбрал «Трактат о механике» Пуассона.

Наряду с механикой в 1871 г. Гиббса интересует область физической оптики. В 1872/73 учебном году к волновой теории света добавился курс теории потенциала. В первые годы после возвращения из Европы Гиббс занимался усовершенствованием регулятора Уатта с коническим маятником — проблемой, на которую он обратил внимание еще в годы, предшествующие получению докторской степени. По статьям, изученным Гиббсом во время пребывания в Берлине, видно, что он был знаком с различными попытками устранить основные дефекты регулятора Уатта: медленность реакции и внесение сравнительно больших возмущений в регулируемую скорость. Усовершенствованная модель была построена Гиббсом в 1872 г. и сейчас хранится в лаборатории, где он работал. В 1872 г. Гиббс начал заниматься термодинамикой и вскоре представил Коннектикутской академии свою первую статью «Графические методы в термодинамике газов и жидкостей».

История применения диаграмм в термодинамике началась с работы Клапейрона «Мемуар о движущей силе тепла» [2]. Он ввел диаграмму давление-объем для изображения того процесса, который сейчас принято называть циклом Карно, и для получения уравнения зависимости давления от объема при фазовых переходах (уравнение Клапейрона—Клаузиуса).

Дальнейшее развитие графических методов связано с именами Рэнкина, применившего их в теории тепловых машин, Эндрюса, представившего с их помощью непрерывность газообразного и жидкого состояний вещества, и ряда других ученых. Однако до Гиббса этот метод в основном использовался для иллюстрации уже готовых результатов, причем применялась главным образом диаграмма давление-объем. Гиббс убедительно показал преимущества использования в качестве одной из координат энтропии и построения, например, диаграмм энтропия-температура и энтропия-объем.

Логическим продолжением и обобщением идей, развитых в первой статье, явилась вторая работа Гиббса, опубликованная в 1873 г. в Известиях Кон-

---

[2] *Clapeyron B.* Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur.— J. École politechn., 1834 14, cah. 23; *Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. М.: ОНТИ, 1936.



Дом Гиббсов

нектикутской академии,— «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей». Здесь он вводит уже трехмерные диаграммы. Из пяти величин, входящих в основное уравнение, объединяющее первое и второе начало термодинамики для обратимых процессов: объем V, давление p, температура t, энергия ε и энтропия η — Гиббс выбирает в качестве параметров объем, энергию и энтропию и выражает соотношение между ними с помощью поверхности, названной им *термодинамической поверхностью тела.*

Единственный пример трехмерной диаграммы до Гиббса встречается в работе Джемса Томсона, появившейся в 1872 г.,— «Соображения о резком изменении кипения или конденсации, в связи с непрерывностью жидкого состояния вещества». Но Томсон применял диаграмму объем-давление-температура, что менее удобно.

Уже в этой работе использована функция $\varepsilon - t\eta + pv$, которая была позже названа термодинамическим потенциалом (обозначения см. на с. 510). Эта функция является одной из четырех термодинамических функций, составляющих основу метода потенциалов Гиббса. Полное изложение этого метода дано



Физическая лаборатория Йельского университета (Слоуновская)

в третьей работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ». В 1872/73 учебном году он начал читать в Йеле теорию термодинамических потенциалов. В 1876 г. в Известиях Коннектикутской академии появилась первая часть его работы «О равновесии гетерогенных веществ», а в 1878 г.— вторая. В этой работе Гиббс разработал метод термодинамических функций, ввел понятие химического потенциала, установил общие условия равновесия гетерогенных систем, вывел правило фаз, создал термодинамику поверхностных явлений и электрохимических процессов, получил целый ряд формул, переоткрытых затем другими учеными (формула Гиббса — Гельмгольца, уравнение Гиббса — Доннана, закон Гиббса — Коновалова — вот далеко не полный перечень того, что содержится в этом замечательном труде).

Первые две из названных работ Гиббса, которые по своему объему соответствовали обычным статьям, были опубликованы Коннектикутской академией, но для издания третьей части большой работы «О равновесии гетерогенных веществ» не было специальных фондов. Для сбора необходимых средств среди ученых и жителей Нью-Хейвена были пущены подписные листы. Среди бумаг Гиббса сохранились списки лиц, которым были посланы оттиски его работ. Это позволяет в какой-то мере судить о том, насколько его работы стали известны ученым. В списке лиц, получивших первые две статьи, находим имена Максвелла, В. Томсона, Дж. Стокса, Эндрюса, Тиндаля, Тейта, Джоуля, Клаузиуса, К. Неймана, Кирхгофа, Кронекера, Гельмгольца, Кундта,

Массье и других. Третья статья, кроме указанных выше лиц, была послана также Больцману, Ирншоу, Бунзену, Веберу, Вейерштрассу, Дарбу, Лиувиллю, Релею, Дюма, Гирну, М. Бертело, Сильвестеру, Роуланду и другим. Кроме того, работы были посланы редакциям журналов «Fortschritte der Physik», «Fortschritte der Mathematik», «Nature», «Archiv der Mathematik und Physik». Если к этому добавить, что библиотека академии высылала в порядке обмена эти работы 170 научным обществам, то становится ясной неосновательность версии о том, что лишь с переводом Оствальдом работ Гиббса в 1892 г. последний стал известен в Европе.

Первым, кто отозвался на работы Гиббса 1873 г., был Клерк Максвелл. Выступая 18 февраля 1875 г. на заседании Английского химического общества в Лондоне с речью «О динамическом доказательстве молекулярного строения тел», опубликованной затем в журнале «Nature», он сказал: «Чисто термодинамические соотношения между различными состояниями вещества не относятся к нашему предмету, так как они независимы от специальных молекулярных теорий. Однако я не могу не отметить весьма важного вклада Америки в эту часть термодинамики, который был сделан проф. Виллардом Гиббсом из Йельского колледжа. Он дал замечательно простой и вполне удовлетворительный метод изображений соотношений между различными состояниями вещества. С помощью этой модели могут быть сразу решены проблемы, долго не поддававшиеся ни моим усилиям, ни усилиям других исследователей» [3].

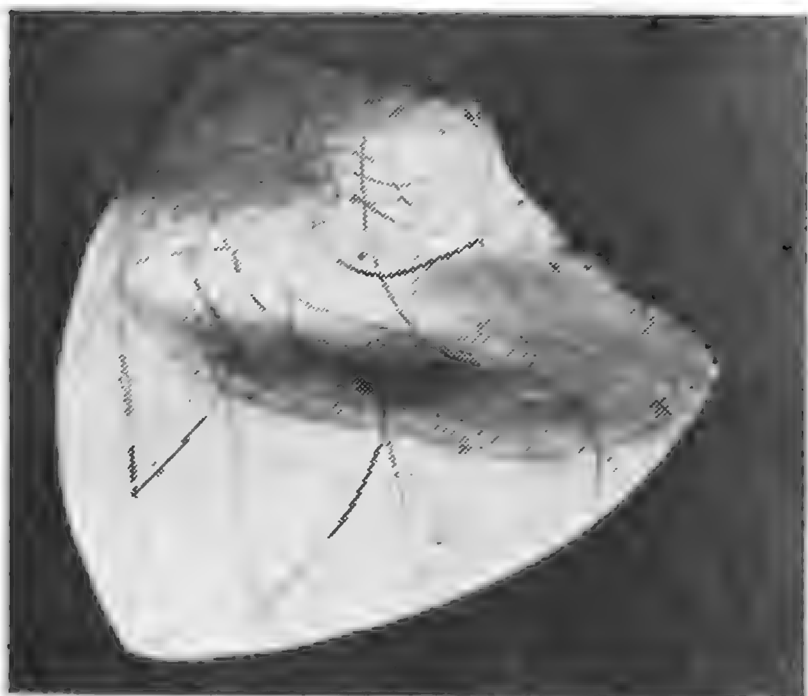
В том же 1875 г. вышло четвертое издание «Теории теплоты» Максвелла, в котором он писал: «Американец профессор Д. Виллард Гиббс, которому мы обязаны тщательным изучением различных способов представления термодинамических отношений диаграммами на плоскости, предложил очень удобный метод изучения свойств вещества с помощью поверхности» [4]. Максвелл собственноручно изготовил несколько моделей термодинамической поверхности для воды и один экземпляр послал Гиббсу. Эта модель находилась в кабинете Гиббса в Слоуновской лаборатории. Когда его спрашивали, кто изготовил модель, он скромно отвечал: «Один друг», стесняясь признаться, что этим другом был великий Максвелл. В статье «Диаграммы» в 7-м томе Британской энциклопедии, вышедшем в 1877 г., Максвелл опять отмечал, что применение диаграмм в термодинамике было весьма полно представлено Гиббсом.

Максвелл не только восторгался работами Гиббса, но и рекомендовал их своим сотрудникам и ученикам. В сохранившемся архиве Гиббса имеются письма одного из них, А. Фримена. В первом письме, датированном 1875 г., Фримен сообщает Гиббсу об изготовлении модели термодинамической поверхности и просит перепечатать обе его начальные статьи в более распространенном журнале. Максвелл высоко ценил и третью работу Гиббса. В 1876 г. в Лондоне была открыта первая Международная выставка научной аппаратуры, на которую съехались многие видные европейские ученые, среди них Гельмгольц, Пикте, Эндрюс и другие. Они выступали с лекциями на специально организованных с этой целью собраниях. Максвелл выбрал в

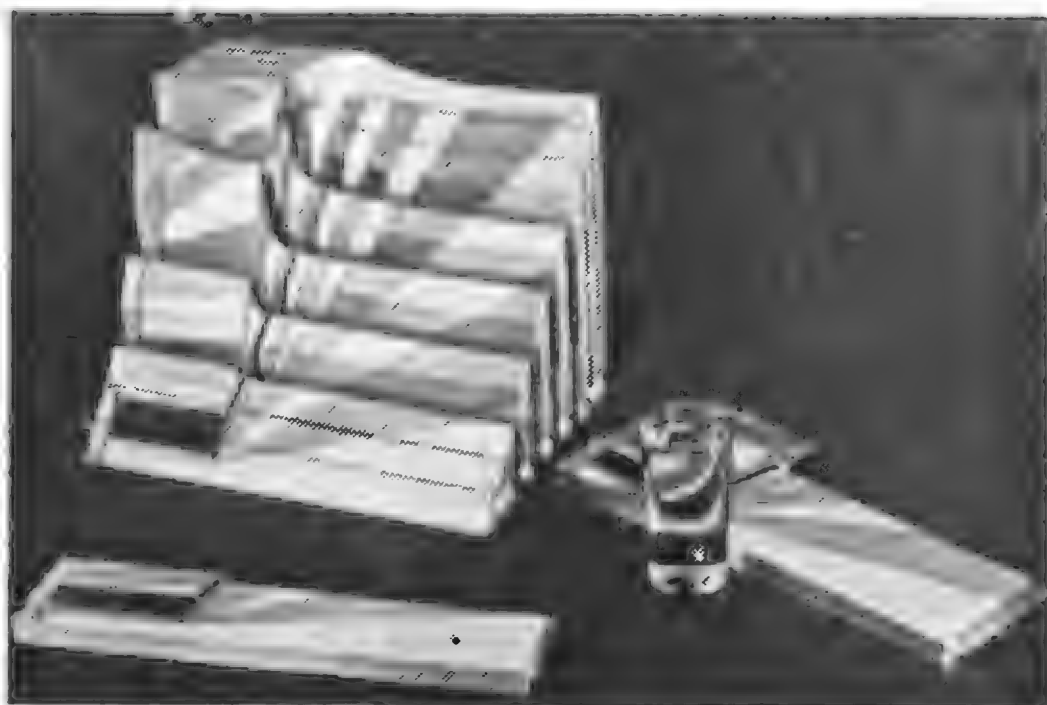
---

[3] Nature, 1875, **11**, p. 359.

[4] *Максвелл К.* Теория теплоты в элементарной обработке. Киев, 1888, с. 170.



Модель термодинамической поверхности, изготовленная Максвеллом



Современная модель термодинамической поверхности для воды

качестве темы для своего доклада равновесие гетерогенных веществ. Стараясь привлечь внимание наиболее широкого круга специалистов к работе Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ», Максвелл упомянул о ней в статье «Диффузия» в Британской энциклопедии в том же году. Отметив, что условия равновесия гетерогенных систем были исследованы Гиббсом в серии статей, он подчеркнул важность введения понятия химического потенциала.

Гиббс не любил больших собраний, участие в которых было связано с далекими поездками и нарушением привычного для него режима жизни. Поэтому он чаще всего отказывался от многочисленных приглашений на конференции, выставки, торжественные заседания. Это сказалось и на его участии в работе академии. Из сорока собраний, созванных за двадцать с лишним лет его членства в этой организации, он посетил лишь семь, причем четыре проводились в Нью-Хейвене. На далекие поездки он решался только тогда, когда хотел выступить с докладом на тему, которую считал важной. Так, в 1882 г. на собрании в Нью-Йорке он прочитал доклад «Об общих уравнениях оптики, выведенных из электромагнитной теории света», а через 15 лет в Вашингтоне — доклад «Об определении орбит планет и комет».

В 1880 г. Гиббс избирается членом еще одного авторитетного научного общества — Американской академии искусств и наук в Бостоне. Именно это старейшее научное учреждение страны (созданное в 1780 г.) отметило его заслуги, присудив ему в 1881 г. премию Румфорда — почетнейшую награду для американского ученого. То ли из-за недомогания, то ли из-за нелюбви к почестям Гиббс не поехал в Бостон для получения премии. Секретарь академии профессор Троубридж, который был его представителем на церемонии, зачитал письмо лауреата.

«Американской академии искусств и наук.

Джентльмены! Сожалея, что не могу присутствовать на собрании, на которое приглашен Вашим президентом, я хочу выразить свою признательность за высокую честь, мне оказанную. Это признание значения моей трактовки вопросов термодинамики тем более приятно, что ценность теоретиче-

ских исследований труднее определить, чем результаты трудов в других областях. Одной из основных задач теоретического исследования в любой области знания является установление такой точки зрения, с которой объект исследования проявляется с наибольшей простотой. Сам исследователь меньше всех способен составить себе правильное суждение об успехе в этом отношении. Поэтому одобрение методов исследования компетентными судьями дает особое удовлетворение.

Ведущей идеей моей работы «О равновесии гетерогенных веществ» было выявление роли энергии и энтропии в теории термодинамического равновесия. При их помощи легко выразить общее условие равновесия, а приложение его к различным случаям приводит сразу к специальным условиям, характеризующим эти случаи. Мы получаем, таким образом, следствия из основных принципов термодинамики (которые содержатся в определениях энергии и энтропии) более простым путем, быстрее приводящим к решению проблем, чем обычный метод, при котором детально рассматриваются отдельные части циклического процесса. Достигнутые мною результаты в значительной мере совпадали с ранее полученными другими методами, но поскольку я легко получил данные, бывшие мне до тех пор полностью или частично неизвестными, мое мнение о пригодности принятого мною метода еще более подтвердилось.

Один выдающийся немецкий физик сказал (если память мне не изменяет), что долг теоретического исследования состоит в том, чтобы выработать форму выражения результатов экспериментов. В данном случае мы приходим к некоторым функциям, играющим основную роль в определении поведения вещества по отношению к химическому равновесию. Но форма этих функций должна быть определена экспериментами, и тут мы встречаемся с величайшими трудностями и находим необъятное поле работы. Вероятно, в большинстве случаев мы должны сначала удовлетвориться тем, что узнаем об этих функциях лишь то, что возможно, не надеясь прийти сразу к их полным выражениям. Только в простейших случаях — при исследовании газов — я смог написать уравнение, выражающее такую функцию для тела с изменяющимся составом, причем даже в данном случае это уравнение справедливо со степенью приближения, соответствующей близости газа к состоянию, которое мы называем идеальным.

Выражая благодарность за благосклонную оценку моих усилий, остаюсь Ваш

Д. Виллард Гиббс

Нью-Хейвен, 10 января 1881 г.».

Это письмо — одно из немногих публичных выступлений Гиббса с оценкой собственных работ — характерно в нескольких отношениях. Во-первых, стиль письма выражает исключительную скромность ученого. Ведь предложенный им метод, о котором в письме говорится, что он дает возможность легко выразить общие условия равновесия, стал вехой в развитии термодинамики и породил целое направление в техническом приложении этой науки. Наконец, существенно отметить признание Гиббсом большой роли эксперимента в развитии теоретического исследования.

В 1887 г. была построена физическая лаборатория Слоуна, где помещались кабинет и аудитория Гиббса в последние двадцать лет его жизни. По описанию его биографа Уиллера, кабинет располагался на втором этаже и состоял из единственной светлой комнаты с тремя большими окнами. Он был обставлен просто: стулья, книжные полки и подвижная доска. Гиббс писал за большим столом, доска стояла в противоположном углу. Обычных для кабинетов картотек, чернильниц, блокнотов не было, так как хозяин пользовался автоматической ручкой, бумаги держал в папках в столе или на книжных полках. Тут же стоял большой черный шар, который помогал Гиббсу создавать пространственные образы. Были и другие модели — гипсовые эллипсоиды, волновые поверхности Френеля в одноосных и двуосных кристаллах и максвелловская «статуя воды» (модель термодинамической поверхности). Стол содержался всегда в полном порядке.

Ни в каких воспоминаниях студентов и коллег Гиббса не встречается даже намека на какие-либо профессорские причуды или на связанные с его именем университетские анекдоты. Ему приписывают всего несколько афоризмов, высказанных при различных обстоятельствах, но все они непосредственно связаны со стилем его мышления, с его научным методом. Однажды, участвуя в долгом заседании, на котором обсуждалась роль математики и языков в подготовке студентов, он немало удивил своих коллег, выразив желание высказаться (обычно он в таких случаях молчал). Но, поднявшись, Гиббс сказал всего три слова: «Математика — это язык». В другой раз, объясняя, почему в своих работах он стремится к наиболее общему охвату изучаемого явления, не требующему детализации механизма, он сказал: «Целое проще части». Наконец, выступая на одном из заседаний математического клуба Нью-Хейвена, Гиббс выразился с присущим ему юмором: «Математик может говорить, что ему хочется, но физик должен, хотя бы в какой-то мере, быть в здравом рассудке».

Став известным человеком, Гиббс мало изменился. Скромный, приветливый в общении с людьми, он никогда не проявлял честолюбия или высокомерия. Будучи автором глубочайших исследований, он никогда не ссылался на важность своих работ и не уклонялся от выполнения самых простых поручений, не отказывал в помощи студентам, просившим у него консультации.

К пятидесяти годам Гиббс был членом двух американских академий и многих иностранных обществ, но почести и годы мало сказывались на его внешнем и внутреннем облике. Один из его племянников писал в воспоминаниях:

«Мой дядя очень любил природу и охотно совершал прогулки, иногда весьма далекие. Последние 12—15 лет жизни это был для него единственный вид спорта». По мере развития города сельские местности отдалялись от района, где жил Гиббс; он выезжал за пределы города и оттуда начинал свою прогулку. Большею частью он гулял один, но причиной этого не была необщительность. Он был слишком хорошим ходоком, и его друзьям было трудно с ним ходить. Во время этих одиноких прогулок он не отвлекался от своих исследований, и весьма вероятно, что многие важные идеи были продуманы в это время.

Несколько выше среднего роста, с седыми волосами и бородкой, всегда тщательно одетый, с отличной выправкой, он никогда не спешил, никогда никуда не опаздывал. Его привычки, как и образ мыслей, оставались весьма постоянными.

В первой половине 80-х годов имя Гиббса стало встречаться в статьях различных физиков. Трудно точно установить, когда, например, ознакомился с трудами Гиббса Макс Планк. Но уже в статье «Испарение, плавление и сублимация», завершенной в 1881 г., он писал: «Для облегчения понимания можно воспользоваться геометрическими представлениями. Впервые Гиббс весьма остроумно провел такого рода рассмотрение для всех важнейших случаев термического поведения тел путем введения термодинамической модели»[5]. Здесь Планк ссылается на работу о термодинамических поверхностях, а в статье 1883 г. «О термодинамическом равновесии газовых масс» он сослался на гиббсовские условия равновесия гетерогенных веществ: «Хорстман и Гиббс воспользовались уже этим законом (вторым законом термодинамики.— *Авт.*) для установления условий состояния химического равновесия. В ряде статей они обратились к изучению условий диссоциации. Краткий обзор полученных ими результатов, хорошо согласующихся с опытом, дал недавно Лемуан» [6]. Здесь Планк ссылается не на основную статью Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ», а на авторский реферат, помещенный в 1889 г. в «American Journal of Science». В статье «О принципе возрастания энтропии» (1887), указав, что Гиббс, Гельмгольц и Хорстман распространили применения второго начала термодинамики на нетепловые процессы, и упомянув о термодинамической функции Массье — Гиббса, Планк писал: «В первом разделе будут выведены фундаментальные уравнения, которые позволяют узнать о направлении какой-либо реакции, так же как это позволяют условия равновесия. Содержание этого раздела, по существу, полностью совпадает с данной несколько лет тому назад Гиббсом теорией, к сожалению, еще слишком малоизвестной» [7]. Тут ссылка дается уже на основную работу Гиббса в Известиях Коннектикутской академии.

Многие выдающиеся немецкие физики и химики, и среди них Гельмгольц, интересовались вновь зарождающейся наукой — физической химией. В 1882 г. Гельмгольц вывел соотношение, показывающее зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры; оно теперь известно как уравнение Гиббса—Гельмгольца.

Гельмгольц уже в эти годы знал и понимал важность трудов Гиббса. В статье «К термодинамике химических процессов» (1883) он писал: «Наконец, термодинамические условия молекулярных и химических процессов в системах тел, состоящих из произвольного числа различных веществ, были весьма общим и всеобъемлющим путем развиты аналитически Д. В. Гиббсом (1878). При этом была найдена и характеристическая функция Массье, названная „силовой функцией при постоянной температуре“. Общие результаты

---

[5] *Planck M.* Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren.— Ann. Phys., 1882, 15, S. 446—475.

[6] *Planck M.* Über das thermodynamische Gleichgewichte von Gasgemengen.— Ann. Phys., 1883, 19, S. 358—378.

[7] *Планк М.* О принципе возрастания энтропии. Третье сообщение.— Избр. тр. М.: Наука, 1975, с. 36.

этих исследований не обнаруживают, естественно, существенных различий, поскольку они являются просто следствиями общеизвестных принципов термодинамики». Биограф Гельмгольца Л. Кенигсбергер свидетельствует, что в последние годы жизни знаменитый немецкий ученый готовил к печати обзор своих работ по химической термодинамике, в котором указывал на приоритет Гиббса в использовании понятия свободной энергии. Побывав в Америке в 1893 г., за год до своей смерти, Гельмгольц выражал сожаление, что ему не удалось познакомиться и поговорить с Гиббсом.

В Англии, где Максвелл первым «открыл» Гиббса, его продолжали ценить по достоинству. Приведем, например, высказывания преемника Максвелла на посту директора Кавендишской лаборатории Релея. В своей президентской речи перед собранием Британской ассоциации в 1884 г. он говорил, что на фундаменте термодинамики уже выросло здание значительных размеров благодаря трудам многих физиков, «среди которых следует особенно отметить Вилларда Гиббса и Гельмгольца».

В работах «Пена» и «Поверхностная вязкость воды», опубликованных в 1890 г., Релей отмечает «мастерское теоретическое рассмотрение жидких пленок профессором Гиббсом», «весьма ценное рассмотрение Гиббсом этого вопроса» и называет последнего одним из основоположников учения о поверхностном натяжении жидкостей. Известно, что Релей пытался убедить в плодотворности гиббсовских методов В. Томсона, который не верил им, как не верил электромагнитной теории света Максвелла.

Об отношении к Гиббсу Дж. Дж. Томсона можно судить по письмам 1884 г. и по характерному рассказу самого Томсона. Когда в 1887 г. в США был основан новый университет, его президент поехал в Европу для приглашения профессоров. В Кембридже он просил Томсона назвать кандидата на кафедру молекулярной физики. Ответ был неожиданным: «Вам не стоило для этого приезжать в Европу; лучшего человека вы могли найти в Америке — Вилларда Гиббса». Президент решил, что имеется в виду Уолкотт Гиббс — хорошо известный химик. «Нет, я говорю о Вилларде Гиббсе»,— ответил Томсон и рассказал о некоторых его работах. Подумав несколько минут, президент все-таки просил назвать другого кандидата, сказав: «Если бы Гиббс был привлекающей внимание личностью, я бы знал его».

Рано признали Гиббса и в Голландии, и в этом заслуга в первую очередь Ван-дер-Ваальса. Еще в 1873 г. он опубликовал свои уравнения состояния жидкостей и газов, но встретил затруднения при рассмотрении бинарных систем. Распространить теорию уравнений состояния на бинарные и высшие смеси Ван-дер-Ваальсу помогли методы Гиббса, которые он начал излагать в своих лекциях с 1881 г. В «Курсе термостатики» Ван-дер-Ваальса и Констамма читаем: «В конце 70-х годов Гиббсу удалось дать закону энтропии Карно—Клаузиуса такое толкование, что из него можно было полностью вывести условия для равновесия материальных систем при помощи теории уравнения состояния, причем это оказалось возможным как для однокомпонентных систем, так и для смесей любой сложности, и для твердых, и для газообразно-жидких состояний. Гиббс указал также методы вычисления механических и химических сил».

Созданная Ван-дер-Ваальсом школа физикохимиков (Розебом, Шрейне-

мейкерс, Ван-Лаар, Ван-Рейн, Ван-Алкемаде и др.) фактически соединила гиббсовскую термодинамику с конкретными проблемами химии, особенно в области сложных гетерогенных равновесий. Наиболее существенные результаты тут принадлежат Гендрику Розебому (1854—1907).

Начав свою научную деятельность в 80-х годах под руководством видного химика Ван-Беммелена, Розебом занимался изучением равновесия в системе, состоящей из двух взаиморастворимых веществ, могущих образовать твердые соединения и существующих в трех агрегатных состояниях. Построенные им для такой системы диаграммы давление-температура заинтересовали Ван-дер-Ваальса, сумевшего дать теоретическое объяснение всех особенностей этих кривых. В 1886 г. в Лейдене состоялось совещание с участием Ван-Беммелена, Лоренца, Каммерлинга-Оннеса и Розебома. На этом совещании Ван-дер-Ваальс дал подробный обзор работ Гиббса, подчеркнув значение правила фаз. Для Розебома это правило было настоящим откровением. Он немедленно разыскал у студентов Ван-дер-Ваальса конспект лекций по термодинамике, в которых излагались идеи Гиббса, и взялся за изучение «равновесия гетерогенных веществ». Правило фаз стало ключом к большинству задач, решенных им в последующие годы. Розебом не только сам пользовался этим правилом, но и широко пропагандировал его в своих лекциях и статьях.

Из голландцев, не принадлежащих к этой школе, необходимо отметить видного химика Вант Гоффа, который высоко отзывался о Гиббсе, хоть и не был сторонником его методов. В своей статье «Правило фаз» Вант Гофф признавал, что гиббсовская трактовка этого вопроса шире, чем его собственная, данная в 1884 г., до ознакомления с работой «О равновесии гетерогенных веществ».

Во Франции на работы Гиббса откликнулся Пьер Дюгем. В 1884 г. он написал статью о термодинамическом потенциале (термин принадлежит ему), а в 1886 г.— книгу «Термодинамический потенциал и его приложения к химической механике и к теории электрических явлений», основанную на идеях Гиббса. Сама книга особенного успеха не имела, но из нее химик Ле Шателье узнал, что полученный им в 1884 г. закон смещения равновесия в зависимости от внешних факторов (так называемый принцип Ле Шателье) является лишь частным случаем общего положения, найденного за десять лет до этого Гиббсом. Говоря об этом, Ле Шателье остроумно замечает, что между решением некоторых частных задач отдельными исследователями и общим методом решения, данным Гиббсом, такая же разница, как между решением задач на максимум и минимум древними греками и дифференциальным исчислением. Но в первом случае общий метод был создан до появления частных решений, тогда как в последнем общий метод был разработан как обобщение частных. Ле Шателье писал, что после Сади Карно и Клаузиуса ни одно лицо не сделало такого важного вклада в этой области и не ввело такого большого числа новых понятий. Но в целом Франция не обладала во второй половине 80-х годов учеными, достаточно компетентными, чтобы правильно оценить все значение гиббсовских нововведений. Даже Пьер Кюри, который в эти годы написал ряд статей по вопросу роста кристаллов, по-видимому, не был знаком с работами Гиббса. Лишь в 1891 г. в «Journal de physique»

инженером Муре был опубликован обзор работ Гиббса, а в 1899 г. под редакцией Ле Шателье появился французский перевод первой части работы «О равновесии гетерогенных веществ».

В 80-х годах имя Гиббса появляется и в русской физико-химической литературе. Профессор Петербургского горного института В. Ф. Алексеев в статье «Очерк современного состояния химической механики», опубликованной в 1884 г. в «Горном журнале», писал, что Гиббс одним из первых применил термодинамику к изучению явлений диссоциации. Отметим еще работу 1885 г. Д. Д. Гольдгаммера «Термодинамическая поверхность воды (по Гиббсу и Ван-дер-Ваальсу)». В 1887 г. профессор Харьковского университета И. П. Осипов подробно изложил учение Гиббса в своих лекциях по теоретической химии, а в 1889 г. знаменитый русский физик Н. А. Умов воспользовался методом термодинамического потенциала в своей работе «Термопотенциал соляных растворов». Но широкое распространение идей Гиббса в России относится уже к 90-м годам, когда о Гиббсе стали писать Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, И. А. Каблуков и другие русские ученые.

Некоторое представление о путях распространения учения Гиббса дает нам и сохранившаяся переписка. Среди его корреспондентов 80-х годов встречаем физиков Дж. Дж. Томсона, Лоренца, Майкельсона, Дюгема, Лоджа, Хевисайда, Герца; химиков Рамзая, Оствальда; математиков Пирса, Сильвестера.

Тематика писем весьма разнообразна. Некоторые содержат просто приветствия по поводу выхода в свет отдельных работ. Так, например, Пирс, Крэг, Фримен, Лоренц, Лодж, Хевисайд выражают свое удовлетворение лекциями по векторному анализу, подготовленными Гиббсом для студентов в 1881—1884 гг. В других письмах содержатся предложения Гиббсу печататься в различных журналах. Известный английский физик и химик Дж. Дьюар рекомендует своего бывшего студента, который посетил Нью-Хейвен специально, чтобы познакомиться с «Максвеллом Америки»; А. Фримен благодарит за деньги, внесенные Гиббсом в фонд памяти Максвелла; Кук просит написать для Национальной академии некролог Клаузиусу.

Авторы многих писем обращаются к Гиббсу за советами в связи со своими исследованиями. Сохранилось шесть писем А. Майкельсона, интересовавшегося мнением Гиббса о результатах опыта Физо по увлечению света движущимися телами и о намечавшихся опытах по обнаружению эфирного ветра; письмо изобретателя нового типа психрометра К. Аббе по поводу методов измерения влажности воздуха и др. Все эти письма свидетельствуют о большом научном авторитете Гиббса.

Но наибольший интерес представляют письма, дающие оценку трудов самого Гиббса; в них обсуждаются различные следствия выдвинутых им фундаментальных положений и предлагаются эксперименты, которые могли бы их подтвердить. К 1884 г. относится письмо Дж. Дж. Томсона, в котором английский физик сравнивает полученные им результаты с гиббсовскими. А вот что писал в 1889 г. Г. Герц, только что закончивший свои знаменитые опыты по обнаружению электромагнитных волн [8]:

[8] Цит. по: *Wheeler L. P.* J. W. Gibbs. New Haven; London, 1952, p. 98.

«Выражаю Вам глубокую благодарность за статьи, любезно присланные Вами. Прошу Вас принять в ответ те из моих статей по электричеству, экземпляры которых у меня сохранились. С большим удовлетворением пользуюсь случаем выразить глубочайшее уважение, с которым я давно отношусь к Вашим трудам в области термодинамики. Я не овладел ими вполне, но достаточно, чтобы оценить, насколько они фундаментальны. Я нашел в Вашей работе многое, что считал впервые открытым Гельмгольцем. И я считаю ее далеко еще не исчерпанным источником знаний. То обстоятельство, что Ваш труд так поздно был оценен здесь, объясняется, по моему мнению, трудностью полностью достать кембриджские (Герц хотел сказать „коннектикутские".— *Авт.*) „Труды".

Что касается Ваших статей по теории света, я еще не ознакомился с ними. Но так как чувствую, что для этого потребуется еще немало времени, не хочу задерживать письмо до их прочтения.

Ваш Г. Герц».

Первыми признали Гиббса физики, математическая подготовка которых позволяла им разбираться в достаточно сложных и вместе с тем сжатых работах. Что касается химиков, то многие из них вообще не считали труды Гиббса имеющими отношение к химии. Однако им довольно быстро пришлось убедиться в обратном. Хотя приводимые Гиббсом из области химии примеры весьма элементарны и нет сведений, чтобы он когда-либо серьезно изучал эту науку, его работы стали исходными для совершенно новой фазы ее развития и, по существу, заложили фундамент химической термодинамики.

Насколько известно, первым химиком, который оценил важность новых идей, причем под непосредственным влиянием Максвелла, был профессор колледжа Гонвилля в Кембридже Патинсон-Муир, писавший Гиббсу в феврале 1880 г.:

«Я осмелился послать Вам экземпляры статей, написанных Слэтером и мною о химическом равновесии с чисто экспериментальной химической точки зрения.

Я слышал о Вашей монографии „О равновесии гетерогенных веществ", но так как я не математик (что видно по моим статьям), то не отважился на ее чтение. Но недавно я нашел перевод Вашей работы на обыкновенный язык. Это было сделано Клерком Максвеллом на научной конференции в Южном Кенсингтоне в 1876 г. Позвольте мне как химику искренне поблагодарить Вас за замечательную работу, без которой мы, не зная математики, блуждали бы ощупью во мраке.

Результаты Вашей работы проливают свет на очень темные места теоретической химии. Я смутно нащупывал какую-то связь между энтропией и химическим равновесием, но Вы показали мне, какой смысл имели мои поиски» [9].

К 1881 г. относится письмо профессора химии Гарвардского университета Уолкотта Гиббса, предлагавшего проверить экспериментально выводы Вилларда Гиббса в области термоэлектричества. В 1884—1885 гг. Гиббс получил

---

[9] Ibid., p. 86—87.

два письма от видного английского химика Вильяма Рамзая, ставшего знаменитым после открытия им инертных газов. Рамзай сообщает об опытном определении им адиабат эфира при температурах, близких к критическим, и об экспериментальном подтверждении формул Гиббса для смеси газов с изменяющимся соотношением компонент. Содержание этих писем представляет интерес как первое экспериментальное подтверждение предсказаний Гиббса. Очевидно, этот вопрос интересовал и самого Гиббса, так как в оставшихся после его смерти неопубликованных заметках имеются многочисленные расчеты по сопоставлению данных, полученных из его формул, с результатами опытов с эфиром, проведенных Рамзаем. Этими расчетами, в которых применялось уравнение состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса, Гиббс пользовался в качестве иллюстраций на лекциях.

Сохранилась довольно обширная переписка Гиббса с Вильгельмом Оствальдом. Первое письмо Оствальда датировано 26 апреля 1887 г. и послано из Риги. Упомянув об основанном им и Вант Гоффом журнале и пригласив Гиббса сотрудничать в нем, Оствальд продолжает:

«Пользуюсь случаем выразить желание моих коллег и мое личное, чтобы Ваш труд, являющийся основным в освещении вопросов приложения термодинамики к проблемам химии, стал более доступным. Не могли бы Вы переиздать его в расширенном виде, с приведением характерных примеров, в которых теперь нет недостатка? Должен признать, что Ваше произведение очень трудно, особенно для химиков, редко владеющих нужным математическим аппаратом. Я был бы очень доволен получить Ваше согласие на немецкое издание и с радостью взял бы на себя хлопоты о переводе и опубликовании. Таким образом, изучение этой области науки значительно продвинулось бы, особенно в Германии»[10].

На это Гиббс ответил 3 августа того же года.

«Доктору В. Оствальду

Дорогой сэр!

Прошу принять мои извинения за задержку ответа на Ваше любезное письмо. Некоторые затронутые в нем вопросы требовали известных раздумий (тем более, что в то время я еще не видел Вашего ценного журнала). А когда я отложил Ваше письмо, обилие других обязанностей не дало мне возможности вернуться к нему.

Я очень рад, что Вы начали издавать такого характера журнал, перед которым, по-видимому, открываются интересные перспективы. Я живо интересовался его тематикой и всегда надеялся вернуться к ней, хотя в последние годы занят другими вопросами. Однако я не в состоянии дать какие-либо обязательства и могу лишь уверить Вас в моих добрых пожеланиях Вашему предприятию и в благодарности за интерес к моим работам.

Д. В. Гиббс»[11].

---

[10] Цит. по: *Франкфурт* **У.** *И.*, *Френк А. М.* Указ. соч., с. 99—100.
[11] Там же, с. 100.

Издание перевода, о котором пишет Оствальд, было осуществлено лишь в 1892 г. с работы «О равновесии гетерогенных веществ». Через много лет Оствальд писал в своей «Автобиографии»: «Еще в Дерпте Эттинген рекомендовал мне работы американца Д. В. Гиббса по термодинамике как очень важные, но очень трудные для понимания исследования. Чтобы лучше уяснить себе этот важнейший метод рассмотрения теории сродства, я начал изучать работу после того, как не без труда достал ее. Так же как и Эттинген, я нашел изложение чрезвычайно сложным, но признал ее несомненное большое значение. Немногие до меня оценили ее; только физики Максвелл и Ван-дер-Ваальс упоминали о ней и пользовались ею.

Для лучшего проникновения в смысл работы я не нашел более эффективного способа, чем ее дословный перевод. Конспектировать нельзя было, потому что монография написана так сжато, что ее дальнейшее сокращение невозможно. Я подумал, что немецкое издание откроет миру это та́к долго скрытое сокровище и сделает возможным его размен на текущую монету научного исследования. Эта работа имела величайшее влияние на мое собственное развитие...» [12]

После всего сказанного не остается сомнений, что в 80-х годах имя Гиббса приобрело мировую известность и признание.

Остановимся вкратце на тех работах Гиббса этого периода, которые не лежали на главном направлении его творческого гения. К 1886 г. относятся две небольшие заметки по оптике. В одной дан критический разбор работ Майкельсона и Ньюкомба по измерению скорости света. Во второй — рецензия на книгу Кеттелера «Теоретическая оптика». Уже в 1878 г. появилась заметка Майкельсона об опытах по измерению скорости света. Она стала отправной точкой большой серии исследований по определению этой важнейшей физической константы. Ньюкомб начал свои измерения в 1882 г., усовершенствовав способ вращающегося зеркала Фуко. Точность этих опытов играла большую роль в связи с установлением в то время равенства распространения скорости света и электромагнитных волн. Гиббс пришел к выводу, что отношение электромагнитных и электростатических единиц, которое, по теории Максвелла, равняется скорости электромагнитных волн, отличается от скорости света на один процент.

К 1888—1889 гг. относятся еще две работы Гиббса по оптике. В них электромагнитная теория света сравнивается с теорией твердого упругого эфира и теорией эфира Томсона. Гиббс показал, что введенные Грином, Мак-Кэллогом, Томсоном и другими дополнительные гипотезы не устраняют всех трудностей механической теории эфира. Он подчеркивал преимущества электромагнитной теории. Кроме электромагнитной теории света, Гиббса интересовал векторный анализ. Еще в 1881—1884 гг. были напечатаны его «Элементы векторного анализа», в которых векторному анализу было отдано предпочтение перед кватернионами. В 1889 г. он опубликал статью, посвященную применению векторного метода для определения орбит. На преимущества использования векторных методов при решении разнообразных задач Гиббс обратил внимание в 1898 г. в письме к редактору «Теоретической

[12] Там же, с. 100—101.

астрономии» Клинкерфуса Гуго Бухгольцу, включившему в последнее издание этой книги разработанный Гиббсом способ определения орбит по трем полным наблюдениям. Все сделанное Гиббсом в области векторного исчисления вошло в написанную его учеником Вильсоном книгу «Векторный анализ, руководство для студентов-математиков и физиков, основанное на лекциях Д. Вилларда Гиббса».

Однако самой значительной работой Гиббса последних лет его жизни была книга «Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики» (1902). Созданная трудами Клаузиуса, Максвелла и Больцмана классическая статистическая физика нашла в этой работе Гиббса свое логическое завершение. В работе «О статистической механике» Больцман писал: «Честь систематизировать эту науку, изложить ее в стройном сочинении и дать ей характерное имя принадлежит одному из величайших американских ученых, быть может, величайшему в области абстрактного мышления и теоретического исследования,— Вилларду Гиббсу, недавно умершему профессору Йельского колледжа. Он назвал эту науку статистической механикой» [13]. К проблемам статистической механики Гиббс обратился еще в начале 80-х годов, но основными они стали для него позже. В 1892 г. в письме к Релею он писал, что в настоящее время он старается подготовить нечто по «статистической механике», где главное внимание было бы направлено на ее применение к термодинамике.

Работая над своей последней книгой, Гиббс впервые нарушил долголетний свой распорядок, позволив себе заниматься в вечерние часы. Его друг профессор Филиппс вспоминал, что после отправки рукописи, законченной летом 1901 г. в Вермонте, Гиббс казался очень утомленным. О большой перегрузке в этот период говорили и его близкие, но к осени настроение его улучшилось, состояние здоровья казалось нормальным — ничто не предвещало близкую кончину.

Книга Гиббса вышла в 1902 г. В отличие от термодинамических работ «Основные принципы статистической механики» сразу же привлекли к себе внимание. Среди лиц, поздравивших Гиббса в связи с выходом книги, были Планк, Релей, Лоренц, Кельвин, Дюгем, Ле Шателье, Дж. Дж. Томсон и многие другие. В первое десятилетие нашего века благодаря статьям Планка, Лоренца, Эренфеста и других гиббсовская статистическая механика стала достоянием широких кругов ученых и далее прочно вошла в фундамент современной теоретической физики [14].

28 апреля 1903 г. после непродолжительной болезни Гиббс скончался. На надгробном камне с одной стороны написано: «Джозайя Виллард Гиббс. Родился 11 февраля 1839 г.— умер 28 апреля 1903 г.». На другой стороне: «Профессор математической физики в Йельском университете (1871—1903)».

---

[13] *Больцман Л.* О статистической механике.— В кн.: Больцман Л. Статьи и речи. М.: Наука, 1970, с. 177.

[14] О работе Гиббса «Основные принципы статистической механики» см. раздел «Гиббс — основоположник статистической механики» статьи «Научное творчество Дж. Гиббса».

НАУЧНОЕ ТВОРЧЕСТВО Дж. ГИББСА

Д. Н. ЗУБАРЕВ

Великая научная заслуга Дж. Гиббса — распространение термодинамики на многофазные, многокомпонентные и гетерогенные системы, завершающее здание классической термодинамики, и создание новой науки — статистической механики. Современная наука немыслима без методов, разработанных Гиббсом, они проникли почти во все разделы теоретической физики, стимулировали сотни научных исследований, явились причиной создания целых новых отраслей науки и продолжают влиять на развитие научной мысли.

ГИББС — ОСНОВОПОЛОЖНИК ТЕРМОДИНАМИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

В своем письме Американской академии искусств и наук по поводу присуждения ему премии имени Румфорда в 1881 г. Дж. Гиббс очень точно сформулировал основную идею своих термодинамических работ: «Ведущей идеей моей работы „О равновесии гетерогенных веществ" было выявление роли энергии и энтропии в теории термодинамического равновесия. С помощью этих величин легко выразить общее условие равновесия, а его приложение к различным конкретным случаям сразу приводит нас к специальным, характеризующим их условиям. Мы получаем, таким образом, следствия из основных принципов термодинамики, скрытых в определениях энергии и энтропии, более простым путем, лучше приспособленным для решения задач, чем обычный метод, при котором детально рассматриваются отдельные части некоторого циклического процесса. Хотя мои результаты в значительной степени совпали с теми, которые были получены ранее другими методами, все же, поскольку я обнаружил такие факты, которые прежде были мне неизвестны или о которых я имел лишь очень смутное представление, мое убеждение в пригодности принятого мною метода заметно укрепилось» [1].

Разработанный Гиббсом метод термодинамических потенциалов обладает несравненно большей простотой и общностью, чем метод циклов Карно, который требует для каждой задачи рассмотрения своего вспомогательного обратимого циклического процесса. Данное Гиббсом применение метода термодинамических потенциалов к проблемам термодинамического равновесия гетерогенных систем, включая теорию фаз и поверхностных явлений, показывает его высокую эффективность для решения новых сложных задач. Именно метод термодинамических потенциалов Гиббса придал термодинамике ту современную форму, которую, как можно предполагать, она сохранит навсегда.

---

[1] Это очень интересное письмо Гиббса приведено полностью на с. 541 статьи У. И. Франкфурта в настоящем издании. Последняя фраза цитированного отрывка показывает исключительную скромность Гиббса.

В своей работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1875—1878) Гиббс, следуя дедуктивному методу, исходит из необходимых и достаточных условий равновесия изолированной от внешних воздействий термодинамической системы — условия максимума энтропии η по отношению ко всем возможным ее вариациям при постоянной внутренней энергии ε

$$(\delta\eta)_\varepsilon \leqslant 0$$

(следствие второго закона термодинамики в форме Карно — Клаузиуса) или из эквивалентного ему условия минимума внутренней энергии по отношению к ее вариациям при постоянной энтропии

$$(\delta\varepsilon)_\eta \geqslant 0.$$

В этих неравенствах знаки «меньше» (или «больше») соответствуют устойчивому равновесию, а знаки равенства — безразличному, или лабильному, равновесию.

Изменение энтропии характерно для специфических термических возмущений, не сводимых к механическим, случай же, когда энтропия η удерживается постоянной, обладает близкой аналогией с механикой. Вторая формулировка интересна тем, что она подобна принципу виртуальных работ Даламбера — Лагранжа в механике, который позволяет очень просто сформулировать условие равновесия механической системы со связями, причем внутренняя энергия ε аналогична потенциальной функции в аналитической механике. Дополнительное условие постоянства энтропии играет такую же роль в термодинамике, как наложенные связи в механике, поэтому теория термодинамического равновесия Гиббса очень похожа на теорию равновесия механических систем со связями. Это сходство теории Гиббса с аналитической механикой не случайно, последняя послужила Гиббсу образцом дедуктивной, хорошо разработанной и совершенной по форме физической теории.

Другая особенность термодинамических работ Гиббса — широкое применение вариационных принципов. Дальнейшее развитие теоретической физики пошло по тому же пути и характеризуется углублением механических аналогий и широким применением вариационных принципов.

Постановка задачи о равновесии гетерогенных и многокомпонентных систем потребовала введения в термодинамику новых понятий, и в первую очередь важного понятия фазы термодинамической системы, т. е. совокупности гомогенных (однородных) частей гетерогенной системы, одинаковых по всем физическим и химическим свойствам независимо от количества вещества и отделенных друг от друга разделяющими поверхностями. Фаза может быть охарактеризована ее энтропией или внутренней энергией, зависящими лишь от ее свойств и состояния. Вещества, из которых состоит система, являются ее независимыми составными частями — компонентами, они могут переходить из одной фазы в другую путем обратимого процесса. Введение четко определенных понятий фазы и компонента принадлежит целиком Гиббсу и является основой его термодинамики.

Общий критерий термодинамического равновесия Гиббс использует для получения условий равновесия гетерогенной системы, состоящей из m

соприкасающихся гомогенных масс, содержащих n компонентов $m_1, \ldots, m_n$, которые могут находиться в m различных фазах. При этом предполагается, что можно пренебречь влиянием внешних сил и поверхностных явлений. Средняя энергия каждой фазы может меняться не только за счет изменения ее энтропии η и объема v, но и за счет изменения масс ее компонентов, т. е.

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \ldots + \mu_n dm_n,$$

где t — абсолютная температура, p — давление, $\mu_1, \ldots, \mu_n$ — частные производные ε по $m_1, \ldots, m_n$, по современной терминологии — химические потенциалы (Гиббс называет их просто потенциалами).

Если система содержит несколько фаз, то подобное уравнение составляется для каждой фазы, а соответствующие ей величины Гиббс отмечает штрихами сверху: ε', ε'', μ_i', μ_i''. Химический потенциал имеет простой физический смысл работы, которую нужно затратить, чтобы увеличить массу данного компонента системы в данной фазе на единицу при условиях постоянства энтропии и объема системы и массы других компонентов в этой фазе. Введение понятия химического потенциала является крупной заслугой Гиббса. Без этого едва ли было возможно создание теории химического равновесия.

Применяя общий критерий равновесия и метод множителей Лагранжа для учета дополнительных условий постоянства энтропии, объема и массы для каждого из компонентов, Гиббс получил условия термодинамического равновесия гетерогенной системы: равенство во всех фазах системы температуры, давления и химических потенциалов для каждого из компонентов. Если же химические потенциалы компонентов не равны, то вещество стремится переходить из фазы, где оно обладает более высоким химическим потенциалом, в ту фазу, где его химический потенциал ниже; таким образом, химический потенциал играет такую же роль для равновесия фаз многокомпонентных систем, как температура для теплового равновесия.

Простое условие, чтобы число независимых переменных не превышало числа уравнений для них, приводит Гиббса к формулировке правил фаз: число фаз, сосуществующих в равновесии, не может превосходить число независимых компонентов более чем на два. Максимальное число сосуществующих фаз достигается, когда число переменных равно числу уравнений, определяющих равновесие. Правило фаз Гиббса определяет число независимых переменных, которое можно изменять, не нарушая равновесия, т. е., по современной терминологии, число термодинамических степеней свободы системы. Оно справедливо, если фазы однородны во всем объеме и имеют достаточно большие размеры, так что можно пренебречь поверхностным натяжением, и если каждый компонент может беспрепятственно проходить через поверхность раздела фаз, т. е. если отсутствуют полупроницаемые перегородки. Правило фаз — крупное достижение Гиббса, одно из наиболее красивых следствий его теории термодинамического равновесия. Оно до настоящего времени служит основой физико-химического анализа сложных систем. Правило фаз послужило основой для классификации различных случаев химического равновесия. Оно развивалось голландскими учеными Розе-

бомом [2] и Вант Гоффом [3], французским ученым Дюгемом [4], немецким ученым Вегшейдером [5], русским ученым Н. С. Курнаковым [6] и другими. При помощи правила фаз были открыты новые вещества и были определены условия, при которых они могут существовать [7].

Крупнейшим достижением Гиббса является разработка общей теории термодинамических потенциалов, или, по его терминологии, фундаментальных уравнений для любых термодинамических переменных. Гиббс называет фундаментальными такие уравнения, из которых все другие термодинамические соотношения могут быть получены дифференцированием. Например, внутренняя энергия ε как функция энтропии η, объема v и масс компонентов m_i есть фундаментальное уравнение, или, по современной терминологии, термодинамический потенциал как функция этих переменных. Энтропия η как функция внутренней энергии ε, объема v и масс m_i есть другое фундаментальное уравнение, или характеристическая функция, но ее не принято называть термодинамическим потенциалом. В состоянии термодинамического равновесия она не минимальна, а максимальна.

Гиббс вводит и другие удобные фундаментальные уравнения (термодинамические потенциалы):

$$\psi = \varepsilon - t\eta$$

как функцию переменных t, v, m_i,

$$\chi = \varepsilon + pv$$

как функцию переменных η, p, m_i и, наконец,

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv$$

как функцию t, p, m_i.

По современной терминологии ψ — энергия Гельмгольца или свободная энергия [8], χ — энтальпия (иногда называемая также тепловой функцией Гиббса или теплосодержанием), ζ — энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал (иногда ζ называют свободной энтальпией). Последний потенциал особенно удобен, так как для однокомпонентной гомогенной системы он пропорционален массе $\zeta = \mu m$.

Каждый из термодинамических потенциалов зависит от своих естественных, независимых термодинамических переменных и удобен для рассмотрения соответствующих термодинамических процессов, например ψ для изотермических процессов, а ζ для процессов с переменной массой и с химическими реакциями. Использование термодинамических потенциалов —

---

[2] *Roozeboom H. W. B.* Die heterogenen Gleichgewichte. Vieweg, Braunschweig, 1901.
[3] *Вант Гофф Л. Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.
[4] *Duhem P.*— Ztschr. phys. Chem., 1891, 8, S. 337—339; 1891, 8, S. 367—382.
[5] *Wegscheider R.*— Ztschr. phys. Chem., 1903, 43, S. 92; 1903, 45, S. 496; 1903, 43, S. 741.
[6] *Курнаков Н. С.* Введение в физико-химический анализ.— Избр. тр. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 1.
[7] См. лит., цит. на с. 517 этой книги.
[8] Гельмгольц широко использовал эту термодинамическую функцию, хотя ввел ее лишь в 1882 г., т. е. позднее, чем Гиббс и Массье (см. примеч. на с. 91 и 516). Современные обозначения для термодинамических потенциалов см. на с. 510 этой книги.

основа всех расчетов в современной термодинамике. В феноменологической термодинамике они находятся из эксперимента, и лишь статистическая механика Гиббса дает методы для их теоретического расчета.

Условия термодинамического равновесия гетерогенных систем можно формулировать с помощью любого из термодинамических потенциалов ψ, χ, ζ, как это сделано выше для ε и η. Например,

$$(\delta\psi)_t \geqslant 0 \text{ или } (\delta\zeta)_{t,p} \geqslant 0,$$

где индексы t и p указывают, что постоянными удерживаются температура t или давление p и температура t. Функции ψ и ζ, так же как и ε, аналогичны силовым функциям механики, а условие термодинамического равновесия — условиям механического равновесия системы со связями.

Метод термодинамических потенциалов позволяет не только найти условия термодинамического равновесия, но и исследовать устойчивость равновесия гомогенных и гетерогенных систем относительно непрерывных изменений фазы и определить границы устойчивости. Эти задачи сводятся к математической задаче исследования условий положительной определенности квадратичных форм приращений термодинамических потенциалов, порожденных малыми приращениями термодинамических параметров.

Применение критерия устойчивости к гомогенной фазе сразу приводит к условию положительности теплоемкости и возрастания давления с температурой. Для случая нескольких фаз и компонентов это приводит к более сложным условиям, вытекающим из условия положительности квадратичных форм.

Еще в первых термодинамических работах Гиббса «Графические методы в термодинамике жидкостей» (1873) и «Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей» (1873) были разработаны удобные и наглядные диаграммные методы представления термодинамических соотношений на плоскости и в пространстве термодинамических переменных. Если объем, энтропию и энергию заданного количества вещества рассматривать как прямоугольные координаты v, η, ε, то уравнению $\varepsilon = \varepsilon(\eta, v)$ соответствует поверхность в пространстве v, η, ε. Любое другое фундаментальное уравнение приводит к аналогичному геометрическому построению.

В работе «О равновесии гетерогенных веществ» геометрические методы представления термодинамических потенциалов применены к общему случаю многофазной и многокомпонентной системы, где они чрезвычайно полезны.

Особенно удобны методы геометрического представления в теории фазовых превращений. С помощью этих методов, пользуясь термодинамическим потенциалом $\zeta = \zeta(t, p, m_1, m_2, m_3)$, Гиббс исследует поверхности и кривые, для которых состав тела изменяется при неизменных температуре и давлении. Это приводит к установлению существования критического состояния, при котором исчезает различие в двух сосуществующих фазах. Соответствующую фазу Гиббс называет критической и изучает условия сосуществования критических фаз и их устойчивости.

Гиббсом разработан очень наглядный метод графического изображения тройных систем с помощью треугольников. При этом массу системы удобно

принять за единицу, так чтобы масса каждого из компонентов равнялась его концентрации. В подобных диаграммах вершины треугольника представляют чистые вещества, точки на сторонах треугольника — двухкомпонентные системы, а точки внутри — трехкомпонентные системы. Подобный метод графического изображения Гиббса развивался далее Розебомом, предложившим наиболее удобную диаграмму [9].

Гиббсу удается также установить условие равновесия гетерогенных масс, находящихся в поле тяжести, сняв принятое ранее ограничение. Для этого предполагается, что масса заключена в неподвижную оболочку, непроницаемую для вещества и тепла. В состоянии равновесия в этом случае химические потенциалы уже не будут постоянными, а зависят от высоты (сумма химического и гравитационного потенциала остается постоянной).

Применение общего условия термодинамического равновесия Гиббса к веществам, разделенным перегородкой, проницаемой для одного и непроницаемой для другого вещества (полупроницаемая перегородка), показывает, что равновесие достигается при определенной разности давлений, называемой осмотическим давлением. Его легко оценить для разбавленных растворов.

В качестве простого примера Гиббс вычисляет фундаментальные уравнения для идеальных газов и газовых смесей. При вычислении термодинамических функций для смеси газов появляется член, который не зависит от природы смешиваемых компонентов, а лишь от их относительных концентраций. Подобных членов нет при смешении одинаковых газов. Гиббс не считает это парадоксом, так как справедливо полагает, что смесь одинаковых газов принципиально отлична от смеси различных газов, но все же, по его мнению, остается замечательный факт, что возрастание энтропии газов, вызванное их смешением, не зависит от их природы. Действительно, с чисто термодинамической точки зрения это кажется неясным. В дальнейшем парадоксом Гиббса стали называть отсутствие непрерывного перехода от смешения различных к смешению тождественных газов. В действительности этот вопрос, по существу, разъяснен еще Гиббсом. Обратимое разделение и смешение различных газов можно осуществить с помощью полупроницаемых перегородок. При этом оказывается, что энтропия смеси равна сумме энтропий ее компонентов, если каждый компонент имеет объем, равный объему смеси, и соответствующее ей парциальное давление. Если же энтропия возрастает необратимым образом при удалении перегородки между двумя различными газами одинаковой температуры и давления в результате диффузии, то энтропия смеси не равна сумме энтропии компонентов, и появляется дополнительный член — энтропия смешения, зависящая от числа молекул, но не от их свойств — это тот самый дополнительный член, о котором говорилось выше. Отсюда и вытекает так называемый парадокс Гиббса, так как формула для изменения энтропии при необратимом смешении различных газов не допускает непрерывного предельного перехода к результату для тождественных газов.

---

[9] См. лит., цит. на с. 518.

Однако это и не удивительно, так как в этом случае энтропия возрастает в результате необратимого процесса. В случае же тождественных газов подобный необратимый процесс будет отсутствовать, процесс «самодиффузии» газа не связан с увеличением энтропии и микроскопически никак не проявляется (см. подробное обсуждение парадокса Гиббса [10]).

При формальном вычислении энтропии и свободной энергии газа в них возникают члены, не пропорциональные объему V типа $V \ln V$, что приводит к неаддитивности энтропии. В действительности подобных членов не должно быть, и они удаляются выбором константы интегрирования. В гиббсовской статистической механике (см. след. разд.) подобные члены не возникают, так как энтропия (и свободная энергия) определены через фазовый объем частиц с учетом неразличимости молекул (родовые фазы), а в квантовой статистической механике отсутствие подобных членов гарантируется исходным свойством неразличимости молекул относительно квантовых состояний системы. Неаддитивность энтропии, связанную с ее неправильным определением, иногда без достаточных оснований также называют парадоксом Гиббса.

Термодинамическое равновесие газовых смесей, способных к химической реакции, очень просто включается в общую схему Гиббса. Для этого нужно лишь учесть в качестве уравнений связи при экстремуме какого-либо из термодинамических потенциалов дополнительно уравнения баланса вещества при химической реакции (уравнения химической реакции). Таким образом, Гиббс является создателем общей теории химического равновесия. В случае гомогенной реакции в газовой фазе условия термодинамического равновесия вместе с законом действующих масс приводят к связи между парциальными давлениями (или летучестями) исходных и конечных продуктов реакции и константой химического равновесия, зависящей от температуры. Исследования Гиббса были продолжены Вант Гоффом, Планком, Нернстом [11]. Вант Гофф установил связь между производной константы химического равновесия по температуре и тепловым эффектом реакции. Планк вывел аналогичное соотношение для производной по давлению. Еще важнее, что термодинамические (и статистические) исследования Планка, развивавшие далее идеи Гиббса, натолкнули Планка на открытие квантования энергии [12] и дали начало новой эре квантовой физики. Исследования Гиббса оказали большое влияние на Нернста, о чем он писал в своих воспоминаниях, опубликованных в 1939 г. в связи со 100-летним юбилеем со дня рождения Гиббса. Нернст применил метод Гиббса в теории диссоциации и вывел закон распределения концентрации для диссоциированных веществ. Исходя из теории химического равновесия, Нернст в 1906 г. установил свою знаменитую тепловую теорему об универсальном поведении энтропии при стремлении температуры к абсолютному нулю: обращения в нуль ее производных по парамет-

---

[10] *Зоммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. М.: Изд-во иностр. лит., 1955, с. 103—108; *Лоренц Г. А.* Лекции по термодинамике. М.; Л.: Гостехиздат, 1941, с. 103—106.

[11] *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971, гл. 5.

[12] *Планк М.* Научная автобиография.— Избр. тр. М.: Наука, 1975, с. 649—663.

рам и возможность принять ее предельное значение при абсолютном нуле за нуль.

До Гиббса теория упругости была предметом механического, но не термодинамического исследования. Гиббс впервые применил к упругим телам термодинамические методы и рассмотрел условия их термодинамического равновесия с жидкостью, когда они находятся в напряженном состоянии. Он учел, что в этом случае изменение внутренней энергии, связанное с работой твердого тела, будет определяться тензорами напряжений и бесконечно малых деформаций, а остальные члены в основном термодинамическом уравнении останутся прежними. Это дало возможность учесть изменения температуры при деформации, т. е. заложить основу теории термоупругости.

Метод Гиббса позволил очень просто учесть возможность поглощения жидкости твердыми телами: для этого в основное уравнение для приращения внутренней энергии твердого тела нужно лишь добавить члены $\mu_a d\Gamma_a$, где μ_a — химический потенциал поглощаемого вещества, а $d\Gamma_a$ — количество жидкого компонента в элементе твердого тела.

Теория капиллярности — один из самых ярких и оригинальных разделов термодинамики Гиббса. Поверхностный слой имеет очень малую, но конечную толщину. Трудность состоит в том, что для применения термодинамики к поверхностному слою его нужно отделить от объемных фаз как самостоятельную подсистему. Гиббс решает эту задачу с помощью введения одной разделяющей поверхности, которая делит реальную систему двух фаз на совокупность двух фаз с четкой границей раздела. Этой границе приписываются избытки энергии, энтропии и масс компонентов, которые относятся к поверхностной фазе. Вариация внутренней энергии будет зависеть от изменения формы поверхности. Если выбрать разделяющую поверхность так, чтобы изменение энергии не зависело от кривизны поверхности (эту поверхность Гиббс называет поверхностью натяжения), то вариация внутренней энергии поверхностного слоя принимает особенно простой вид

$$d\varepsilon^s = t d\eta^s + \sigma dS + \mu_1 dm_1^s + \mu_2 dm_2^s + \ldots,$$

где S — площадь поверхности, σ — поверхностное натяжение, m_i^s — избыток массы i-го компонента в поверхностном слое.

Это уравнение дает основание для введения поверхностной фазы и является основой всей гиббсовской теории поверхностных явлений и капиллярности. Оно же позволяет учесть явление адсорбции компонентов на поверхности, определяемое отнесенными к единице площади поверхности величинами $\Gamma_i = m_i^s/S$. Для этого нужно ввести поверхностные плотности энергии и энтропии $\varepsilon_s = \varepsilon^s/S$, $\eta_s = \eta^s/S$. Тогда получим уравнение

$$d\sigma = -\eta_s dt - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \ldots,$$

которое называется адсорбционным уравнением Гиббса.

Гиббс показывает, что для устойчивости поверхности разрыва необходимо, чтобы ее натяжение σ было не больше натяжения любой другой поверхности, которая может существовать при тех же t и μ_i. Кроме того, поверхностное натяжение должно быть положительным. Гиббс получает и другие условия устойчивости поверхности раздела двух фаз по отношению к образова-

нию новых фаз вблизи поверхностей разрыва, исследует тепловые и механические соотношения при растяжении поверхности разрыва.

Важное значение имеет развитая Гиббсом термодинамика жидких пленок, толщина которых велика по сравнению с толщиной переходного слоя («толстые» пленки). Он объяснил явления их упругости, влияние кривизны, адсорбцию в пленках. Позднее метод Гиббса был обобщен также на тонкие пленки, сравнимые с толщиной поверхностного слоя (Ленгмюр, Адам).

Гиббс не ограничивается чисто термодинамическим рассмотрением пленок. Он показал, что возможно возникновение неполного термодинамического равновесия в пленке, когда она успевает приспособиться к изменению внешних условий.

Еще одна область, где Гиббс проложил новые пути,— образование новых фаз внутри жидкости или газа. Он дал объяснение фазовых переходов жидкость—пар и пар—жидкость образованием в них зародышей новой фазы — пузырьков пара или капель жидкости. Сферический зародыш новой фазы объема $v'' = \frac{4}{3}\pi r^3$ находится в равновесии с окружающей средой исходной фазы, когда его радиус достигает критического значения $r = 2\sigma/(p'' - p')$, где p'' и p' — давления в фазах при одинаковых температурах и химических потенциалах. Зародыши большего размера неустойчивы. Работа, необходимая для образования зародыша, есть разность работы, затраченной на образование его поверхности, σS и энергии, освобождающейся при образовании внутренней массы, $(p'' - p')v''$ и равна

$$W = 16\pi\sigma^3/3\,(p'' - p')^2.$$

Она всегда положительна, поэтому фаза устойчива. Эта устойчивость очень велика для малых разностей давления, но быстро уменьшается при возрастании этой разности.

Знание W позволяет вычислить вероятность образования зародышей новой фазы критического размера. Если размер зародыша больше критического и фаза находится в метастабильном состоянии, которое определяется степенью перегрева или переохлаждения системы, то зародыши начинают расти, и образуется новая фаза. Дальнейшее развитие гиббсовской теории поверхностных явлений с учетом конечной толщины поверхностного слоя было дано Е. Гуггенгеймом и А. И. Русановым [13].

Метод Гиббса полностью применим к электролитам. Для этого в общем условии термодинамического равновесия следует учесть приращение электростатической энергии при условии равенства нулю электрического поля внутри проводника. На современном языке это означает замену химических потенциалов электрохимическими (это понятие ввел позднее Гуггенгейм). Почти одновременно с Гиббсом в 1887 г. С. Аррениус экспериментально подтвердил гипотезу об электролитической диссоциации и объяснил свойства электролитов, поэтому Гиббс и Аррениус являются создателями электрохимии.

---

[13] См. лит., цит. на с. 522—523.

Естественной областью для применения гиббсовской термодинамики являются электрические цепи, содержащие электролиты: они гетерогенны и состоят из нескольких открытых фаз.

В конце своего замечательного исследования в одном небольшом разделе Гиббс предлагает термодинамическую теорию идеального электрохимического прибора. Он показывает, что необходимо учитывать эффекты, связанные с подводом тепла и изменением энтропии. В настоящее время изучены многочисленные электрохимические системы, и электрохимия превратилась в обширную область науки [14].

Метод Гиббса указал ясный путь дальнейшего обобщения термодинамики для различных сред: диэлектриков, магнетиков, сверхпроводников. Особенно важным оказалось обобщение ее (и статистической механики Гиббса) на теорию равновесия электромагнитного поля и вещества, так как это привело к созданию квантовой механики, без которой оказалось невозможным объяснить термодинамическое равновесие излучения и вещества.

В термодинамических работах Гиббса более всего поражает, что ему удалось из малого числа простых посылок — первого и второго закона термодинамики в форме линейного дифференциального соотношения для приращения внутренней энергии и условия максимума энтропии, лишь с помощью учета различных дополнительных условий дедуктивно построить все здание термодинамики гетерогенных веществ. Это показывает большую эвристическую силу и простоту его метода, который хотя и не сразу был понят современниками (это требовало хорошей математической подготовки), но впоследствии был полностью оценен и принят всеми работающими в области термодинамики.

Максвелл охарактеризовал термодинамику как науку с надежным основанием, ясными определениями и четкими границами. Эти слова Максвелла Гиббс вспомнил в некрологе, посвященном Клаузиусу, как характеристику его термодинамических работ [15]. Максвелловская характеристика термодинамики может быть целиком отнесена к термодинамическим работам самого Гиббса, и в этом причина их непреходящего значения для последующих поколений.

Прекрасная характеристика значения термодинамических работ Гиббса была дана американским физикохимиком Ф. Доннаном:

«В истории науки часто случалось, что в период ее бурного развития или окончания такого периода являлся гениальный человек, сочетавший глубокую интуицию с высшей степенью логического мышления, и дарил миру точно сформулированный и далеко идущий синтез научных принципов. Мы находим первый великий физический синтез такого рода в законах движения и теории всеобщего тяготения, данных Ньютоном в XVII столетии. Кульминацией дальнейшего изучения законов движения и равновесия материальных тел была замечательная и точная формулировка их в XVIII и в начале XIX столетий Лагранжем и Гамильтоном.

---

[14] См. лит., цит. на с. 525.

[15] The collected works of J. Willard Gibbs: In two volumes. N. Y. etc.: Longmans, Green and Co, 1928, v. 2, pt. 2, p. 261—267.

При попытке проследить историю термодинамики мы видим сходный путь развития: великий шаг Карно, постепенное признание принципа сохранения энергии, формулировка второго закона Клаузиусом и Кельвином и, наконец, замечательная, всеобъемлющая и обобщающая теория Вилларда Гиббса, труды которого имеют такое же значение для термодинамики, как труды Лагранжа и Гамильтона для механики. Удивительная способность к глубокому анализу и широким обобщениям ставит Гиббса в его области на одну ступень с этими учеными»[16].

ГИББС — ОСНОВОПОЛОЖНИК СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Статистическая механика столь же тесно связана с именем Гиббса, как теория электромагнитного поля с именем Максвелла. Поразительно, как Гиббсу удалось создать столь совершенную теорию, что она сохранила свои основные черты вплоть до настоящего времени. Его «Основные принципы статистической механики» (1902) нисколько не устарели, и знакомство с ними необходимо каждому, кто хочет глубоко изучить основы статистической механики. Покажем на ряде примеров, какое глубокое влияние оказали идеи Гиббса на дальнейшее развитие статистической механики.

При построении статистической механики образцом совершенной теории Гиббсу послужила аналитическая механика, достигшая к тому времени высокого уровня развития. Влияние аналитической механики ощущалось уже в термодинамических работах Гиббса, где термодинамические потенциалы можно рассматривать как обобщение механических потенциалов сил, а теорию термодинамического равновесия — как обобщение теории равновесия механических систем со связями. В статистической механике Гиббса влияние аналитической механики еще сильнее. В ней рассматриваются системы произвольного числа взаимодействующих частиц, которые описываются уравнениями механики в той форме, которую им придал Гамильтон. В этом случае за независимые переменные принимаются обобщенные координаты и обобщенные импульсы всех частиц (фазовые переменные). Объем в пространстве координат и импульсов всех частиц (т. е. фазовый объем) не изменяется при движении системы по фазовой траектории. Эта теорема была доказана в 1838 г. французским математиком Лиувиллем[17].

Для того чтобы перейти от механического, причинного, описания движения системы к вероятностному, статистическому, нужно ввести понятие статистического ансамбля — совокупности большого (в пределе бесконечного) числа копий данной механической системы, находящихся в одинаковых с макроскопической точки зрения внешних условиях. Это наиболее фундаментальное понятие, на котором основана вся статистическая механика Гиббса.

---

[16] Цит. по кн.: *Франкфурт У. И., Френк А. М.* Джозайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964, с. 131.

[17] Теорема Лиувилля получена им как побочный результат в статье *Liouville J.*— J. Math., 1839, 3, p. 342. Он не подозревал, какую важную роль сыграет эта теорема для дальнейшего развития классической механики и при создании статистической механики. О теореме Лиувилля см.: *Голдстейн Г.* Классическая механика. М.: Наука, 1975; *Синг Дж. Л.* Классическая динамика. М.: Физматгиз, 1963, с. 342—347.

Оно было введено в 1871 г. Больцманом для системы с заданной полной энергией под названием эргодов, т. е. ансамблей с эргодическим распределением по состояниям[18]. По терминологии Гиббса, это микроканонический ансамбль. Однако понятие статистического ансамбля у Больцмана не получило дальнейшего развития, так как для задач кинетической теории газов, которыми он занимался, было достаточно более частного понятия статистического ансамбля, соответствующего распределению по координатам и импульсам отдельных молекул. Функции распределения, соответствующие такому ансамблю, удовлетворяют кинетическому уравнению Больцмана.

Сохранение фазового объема, а следовательно, и его бесконечно малого элемента, т. е. существование инвариантной меры в фазовом пространстве, позволило Гиббсу перейти к статистическому рассмотрению и ввести плотность вероятности распределения систем в фазовом пространстве для общего случая взаимодействующих частиц, а не только для газов. Для функции распределения систем в фазовом пространстве Гиббс выводит основное уравнение статистической механики, которое в настоящее время принято называть уравнением Лиувилля, хотя Лиувилль не рассматривал функций распределения, а лишь фазовые объемы. Уравнение Лиувилля имеет форму уравнения баланса для систем, движущихся в фазовом пространстве.

Обращает на себя внимание глубокая проницательность Гиббса, который, хорошо зная трудности с теплоемкостью, возникающие при применении классической механики к многоатомным системам и системам с бесконечным числом степеней свободы, строил свою теорию, исходя из общих уравнений механики и не опираясь на конкретные модели вещества. Дальнейшее развитие статистической механики полностью оправдало эту осторожность. Сразу же после создания квантовой механики идеи статистических ансамблей Гиббса с большой легкостью были перенесены в квантовую механику, и было построено квантовое обобщение уравнения Лиувилля (Дж. фон Нейман[19], П. А. М. Дирак[20]), которое отличается от классического заменой классической скобки Пуассона на квантовую и функции распределения в фазовом пространстве на статистический оператор или матрицу плотности. В квантовой статистической механике ансамблю Гиббса соответствует смешанное состояние, в котором заданы лишь вероятности обнаружить систему в различных квантовых состояниях (Л. Д. Ландау[21], Дж. фон Нейман[19]). Уравнение Лиувилля и его квантовое обобщение и в настоящее время являются основой как равновесной, так и неравновесной статистической механики.

Большая часть книги Гиббса «Основные принципы статистической механики» (гл. III—XI, XII—XV) посвящена статистической механике систем в состоянии статистического равновесия, и здесь Гиббсу удалось продвинуться очень далеко.

---

[18] *Boltzmann L.* Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht.— Wien. Ber., 1871, 63, S. 679—711; *Больцман Л.* Лекции по теории газов. М.: Гостехиздат, 1956, с. 348—352.

[19] *von Neumann J.*— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1927, 1, S. 245, 273; *фон Нейман И.* Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964, § 33.

[20] *Dirac P. A. M.*— Proc. Cambr. Phyl. Soc., 1929, 25, p. 62. *Дирак П. А. М.* Принципы квантовой механики. М.: Физматгиз, 1960.

[21] *Ландау Л. Д.*— Ztschr. Phys., 1927, 45, S. 430; Пер.: *Ландау Л. Д.* Собр. тр. М.: Наука, 1969, т. 1, с. 19—31.

В гл. IV он вводит каноническое распределение по фазам, по современной терминологии — каноническое распределение Гиббса, которое описывает ансамбль систем, находящихся в контакте с термостатом. Каноническое распределение Гиббса имеет вид экспоненты с показателем, равным функции Гамильтона всей системы со знаком минус, деленным на абсолютную температуру в энергетических единицах (модуль канонического распределения — по терминологии Гиббса). В квантовой механике каноническое распределение Гиббса отличается от классического заменой функции распределения на статистический оператор, а гамильтониана системы — на оператор Гамильтона, зависящий от некоммутирующих операторов координат и импульсов частиц. Квантовая теория сразу же устраняет трудности с теплоемкостью многоатомных газов и объясняет эффект «замораживания» некоторых степеней свободы.

Нормирующий множитель канонического распределения — статистический интеграл как функция температуры и объема определяет свободную энергию системы (или энергию Гельмгольца). Для нее непосредственно получается основное дифференциальное уравнение термодинамики, если предположить, что система подвергается бесконечно медленному изменению внешних параметров, например объема (гл. IV).

Модуль канонического распределения играет роль абсолютной температуры. Средний логарифм функции распределения, взятый с обратным знаком, совпадает с энтропией системы в безразмерных единицах. Тем самым Гиббсу удалось не только дать статистическое обоснование термодинамики, но и получить явное выражение для свободной энергии системы через статистический интеграл, т. е. в конечном счете через гамильтониан системы, который определяется взаимодействием между частицами. Здесь Гиббс значительно опередил свое время. Квантовое обобщение распределения Гиббса, которое можно получить почти дословным повторением рассуждений Гиббса, приводит к точно таким же термодинамическим равенствам, но в окончательных выражениях фигурирует не статистический интеграл, а статистическая сумма по возможным квантовым состояниям системы. Распределения квантовой статистики Бозе — Эйнштейна, предложенные в 1924 г. Ш. Бозе и А. Эйнштейном [22], и Ферми — Дирака, предложенные Э. Ферми и П. Дираком в 1926 г. [23], следуют из квантового обобщения распределения Гиббса для идеальных газов, если учесть свойства квантовой симметрии системы. При этом оказывается, что в статистической сумме суммирование ведется в случае статистики Бозе — Эйнштейна по всем числам заполнения квантовых состояний неразличимых частиц, а в случае статистики Ферми — Дирака по числам заполнения, которые могут принимать лишь значения 0 и 1, так как согласно принципу Паули, установленному им в 1925 г. [24], в каждом кван-

---

[22] *Bose S. N.*— Ztschr. Phys., 1924, **26**, S. 178; *Einstein A.*— Ztschr. Phys., 1924, **26**, S. 181; **27**, S. 392; Рус. пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М.: Наука, 1966, т. 3, с. 473, 475, 479.

[23] *Fermi E.*— Ztschr. Phys., 1926, **36**, S. 902—912; Рус. пер.: *Ферми Э.* Науч. тр. М.: Наука, 1971, т. 1, с. 203—213.

[24] *Pauli W.*— Ztschr. Phys., 1925, **31**, S. 765; Рус. пер.: *Паули В.* Труды по квантовой теории. М.: Наука, 1975, с. 645—660.

товом состоянии не может находиться более одной частицы. Это различие квантовых статистик связано с тем, что квантовая система может описываться либо симметрическими, либо антисимметрическими волновыми функциями в зависимости от четности их спина, что было установлено также Паули [25].

Теория идеальных квантовых газов позволила Дебаю [26] создать теорию теплоемкости твердых тел, рассматривая нормальные колебания упругого континуума как квантовый газ, подчиняющийся статистике Бозе — Эйнштейна, а М. Борн и Т. Карман [27] смогли учесть и атомную структуру кристалла.

Вычисление статистического интеграла для системы взаимодействующих частиц сопряжено с очень большими математическими трудностями, поскольку он содержит чрезвычайно большое число переменных интегрирования, порядка числа степеней свободы всей системы. В 1908 г. Орнштейну [28] удалось получить методом Гиббса уравнение Ван-дер-Ваальса для неидеального газа, попытки же получить общее выражение для статистического интеграла (точнее, для его конфигурационной части) долгое время оставались безуспешными. Наконец, в 1927 г. Урселлу и в 1937 г. Майеру [29] удалось разработать метод вычисления статистического интеграла для неидеального газа в виде разложения по степеням малой плотности (вириальные разложения), т. е. дать общую теорию уравнения состояния реальных газов. При этом Майер разработал чрезвычайно эффективный метод наглядного представления любого члена этого разложения с помощью диаграмм. В настоящее время диаграммные методы широко применяются в статистической механике и квантовой теории поля (метод диаграмм Фейнмана).

Вычисление статистического интеграла для заряженных частиц содержит дополнительные трудности из-за дальнего характера кулоновского взаимодействия. Дебаю и Хюккелю [30] в 1923 г. удалось преодолеть эти затруднения с помощью учета эффектов экранирования кулоновского взаимодействия на основе нестрогих физических соображений, а Майер в 1950 г.[31] дал строгую теорию на основе диаграммных методов.

В настоящее время вычислением статистических интегралов и статистических сумм занимается целая большая отрасль науки — статистическая термодинамика, которая рассматривает не только неидеальные газы, но и конденсированные среды — жидкости и газы и уже разработала свои специфические методы, но ее основой по-прежнему служит метод Гиббса.

Например, очень эффективным методом статистической механики является метод частичных функций распределения, разработанный Н. Н. Бого-

---

[25] *Pauli W.*— Phys. Rev., 1940, 58, p. 116. Рус. пер. в доп. к кн.: *Паули В.* Релятивистская теория элементарных частиц. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.

[26] *Debye P.*— Ann. Phys., 1912, 39, S. 789.

[27] *Born M., von Karman Th.*— Phys. Ztschr., 1912, 13, S. 293. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

[28] *Ornstein L.* Diss. Leiden, 1908.

[29] *Ursell H. D.*— Proc. Cambr. Phys. Soc., 1927, 23, p. 285, 685; *Mayer J.*— Chem. Phys., 1937, 5, S. 67; *Майер Дж., Гепперт-Майер М.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.

[30] *Debye P., Hückel E.*— Phys. Ztschr., 1923, 24, S. 135.

[31] *Mayer J.*— J. Chem. Phys., 1950, 18, p. 1426.

любовым, Борном и Грином, Кирквудом и Ивоном (так называемый метод ББГКИ)[32]. Этот метод основан на том, что для большинства представляющих физический интерес величин, как, например, средняя энергия или давление, не нужно знать полную функцию распределения всех частиц, а достаточно знания небольшого числа приведенных, частичных функций распределения, например в случае парного взаимодействия между частицами достаточно знания парной функции распределения. Частичные функции распределения удовлетворяют цепочке связанных между собой уравнений, решение которых зачастую проще, чем вычисление статистического интеграла.

Новые возможности для вычисления статистических интегралов появились в связи с применением больших вычислительных машин. Появилась новая отрасль прикладной математики, посвященная численным расчетам уравнения состояния жидкости на основе простых моделей для потенциала взаимодействия[33].

Развитие математических методов позволило придать теории Гиббса бо́льшую математическую строгость: указать, для каких взаимодействий существует термодинамический предел для свободной энергии, т. е. предел отношения свободной энергии к объему, стремящемуся к бесконечности, при фиксированном отношении объема к числу частиц[34]. Именно эта величина интересует нас в термодинамике, имеющей дело с макроскопически большими системами.

Каноническое распределение Гиббса позволяет вычислить не только среднее значение, но и все возможные флюктуации энергии в равновесном состоянии. Гиббс вычисляет их вплоть до любого порядка и показывает, что для макроскопических систем они чрезвычайно малы (гл. VII). В настоящее время теория флюктуаций превратилась в обширный раздел статистической механики, тесно связанный с экспериментом, так как исследования рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей дают обширную информацию о функциях распределения частиц в конденсированных системах[35].

В гл. VIII—IX своей книги Гиббс изучает микроканоническое распределение. Он подробно анализирует роль фазового объема, образованного состояниями, энергия которых меньше заданного значения, и раскрывает термодинамический смысл производной от логарифма этого фазового объема по энергии. Это приводит его к микроканоническому распределению как предельному случаю канонического, когда флюктуации энергии стремятся к нулю. Микроканоническое распределение Гиббса, в котором плотность распределения систем постоянна внутри узкого слоя энергии или, в пределе, на энергетической поверхности, а вне его равна нулю, так же как и каноническое распределение, является интегралом уравнения Лиувилля,

---

[32] *Боголюбов Н. Н.* Проблемы динамической теории в статистической физике. М., 1964; Избр. тр. Киев: Наук. думка, 1970, т. 2; *Born M., Green H. S.*— Proc. Roy. Soc., 1946, A188, p. 10; *Kirkwood J. G.*— J. Chem. Phys., 1946, 14, p. 180; *Yvon J.* Actualités scientifiques et industrielles. P., 1935.

[33] *Олдер Б., Хувер У.* Численные методы в статистической механике.— В кн.: Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971, с. 81—115.

[34] *Рюэль Д.* Статистическая механика. Строгие результаты. М.: Мир, 1971.

[35] *Скофилд П.* Экспериментальные данные о корреляционных функциях в простых жидкостях.— В кн.: Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1971, с. 193—240.

следовательно, описывает равновесный статистический ансамбль в условиях энергетической изоляции. Это распределение на современном языке удобно представить в виде δ-функции от $H - E$, где H — гамильтониан системы как функция обобщенных координат и импульсов системы, E — полная энергия. По существу, Гиббс использует экспоненциальное представление δ-функции. И это за 30 лет до введения δ-функции Дираком!

Микроканоническое распределение Гиббса в качестве параметра содержит свой нормирующий множитель, т. е. статистический вес. Среднее значение энергии и внешних сил, вычисленное с помощью микроканонического распределения, удовлетворяет фундаментальному дифференциальному уравнению термодинамики. Следовательно, микроканоническое распределение Гиббса, как и каноническое, приводит к статистическому обоснованию термодинамики. При этом в качестве основной величины появляется логарифм статистического веса — энтропия как функция объема и энергии, а температура выступает как производная величина, а именно, как обратная величина производной логарифма фазового объема, т. е. статистического веса, по энергии при фиксированном объеме системы. Микроканоническое распределение Гиббса более тесно связано с механикой, чем каноническое распределение, так как оно зависит лишь от параметров, имеющих прямой механический смысл,— энергии и объема, и не содержит явно температуру. Поэтому оно удобнее для теоретических исследований. Однако для практических расчетов термодинамических функций более удобно каноническое распределение, так как вычисление статистического интеграла проще, чем вычисление фазового объема для систем с колоссальным числом переменных, изучаемых в статистической механике.

Микроканоническое распределение Гиббса, как и каноническое, обладает естественным квантовомеханическим обобщением, при котором функция Гамильтона заменяется на оператор Гамильтона, а вместо фазового объема выступает статистический вес квантовомеханического состояния всей системы при заданной энергии.

В настоящее время более распространен другой порядок изложения статистической механики, чем принятый Гиббсом. Обычно за основу принимается микроканоническое распределение Гиббса, а затем доказывается, что для системы с микроканоническим распределением любая ее достаточно малая часть распределена по каноническому распределению. Эта теорема Гиббса доказана им в гл. XIV.

В гл. IX Гиббс подробно анализирует экстремальные свойства введенных им распределений. Эта глава имеет глубокую связь с теорией информации. Можно сказать, что еще задолго до разработки современной теории информации Гиббс умело применил ее в статистической механике. Он доказал, если пользоваться современным языком, что микроканоническое распределение соответствует максимуму информационной энтропии среди всех распределений в том же слое энергии, а каноническое — максимуму информационной энтропии среди систем с той же средней энергией.

Эти теоремы Гиббса обладают большой эвристической силой. Квантовое обобщение распределения Гиббса было получено Дж. фон Нейманом с помощью экстремального свойства, доказанного Гиббсом для классического

случая. Экстремальные свойства распределений Гиббса могут быть приняты за основу при изложении статистической механики, что было сделано Джейнсом и использовано для упрощения изложения курса термодинамики Трайбусом [36]. Наконец, экстремальные свойства оказываются полезными для построения не только равновесных, но и квазиравновесных распределений в каждом достаточно малом элементе объема системы.

Неравновесным процессам посвящена гл. XII книги Гиббса, в которой обсуждается движение систем в течение больших промежутков времени. В этой главе содержится много интересных мыслей, получивших впоследствии дальнейшее развитие. Например, дано очень простое (хотя и не вполне строгое) доказательство теоремы о возвратах, доказанной позднее с привлечением теории меры французским математиком А. Пуанкаре [37].

Дальнейшее развитие получило также введенное Гиббсом очень важное понятие перемешивания систем при движении их в фазовом пространстве, которое Гиббс обсуждает на простом примере перемешивания краски в несжимаемой жидкости. Этому понятию впоследствии был придан точный математический смысл, и оно продолжает играть важную роль в математической эргодической теории [38].

Имеет очень глубокий смысл замечание Гиббса, что при анализе стремления систем к равновесию за большие промежутки времени совершаются, по существу, два предельных перехода, один из которых связан с объемом элемента фазового пространства, по которому совершается усреднение (в примере — элемент несжимаемой жидкости), а другой — со временем, причем результат зависит от порядка, в котором вычисляются эти пределы. Свойство перемешивания обнаруживается, если сначала выполняется усреднение по элементу фазового пространства. Эта мысль Гиббса была впоследствии подробно разъяснена П. и Т. Эренфестами в их известной статье в Энциклопедии математических наук [39]. Они рассмотрели крупноструктурную и мелкоструктурную энтропии и показали, что лишь первая из них может возрастать.

Поднятые Гиббсом вопросы о поведении систем на больших временах нашли дальнейшее развитие в эргодической теории, возникшей из попыток дать строгое математическое обоснование микроканонического распределения Гиббса и развиваемой главным образом математиками (Дж. фон

---

[36] *Jaynes E. T.*— Phys. Rev., 1957, 106, p. 620; 108, p. 171; *Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.

[37] Доказательство теоремы Пуанкаре см. в кн.: *Кац М.* Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965, с. 82—88.

[38] См. обзор *Wightman A. S.* Statistical mechanics and ergodic theory: En expository lecture.— In: Statistical mechanics at the turn of the decade/Ed. E. G. D. Cohen. N. Y., 1971, а также основополагающие работы Хопфа: *Hopf E.*— J. Math. Phys., 1934, 13, p. 51; *Hopf E.* Ergodentheorie.— Ergebn. Math., 1937, 5, H. 2. Обзор проблемы эргодичности и перемешивания на физическом уровне см. Приложение в книге *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978, т. 2, с. 354—390.

[39] *Ehrenfest P.*, *Ehrenfest T.* Bemerkung zur Theorie der Entropiezunahme in «Statistical Mechanics» von W. Gibbs.— Wien. Ber., 1906, 115, S. 89—98; Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik.— Encykl. math. Wiss., 1911, Bd 4, 4 Teilband, Art. 32.

Нейман, Биркгоф, Хопф, Хинчин[40]). Современная эргодическая теория состоит из двух частей: 1) абстрактная эргодическая теория, в которой рассматриваются преобразования в некотором пространстве, сохраняющие меру; в этой части теории не предполагается, что система описывается уравнениями Гамильтона и вообще дифференциальными уравнениями[41]; 2) эргодическая теория более конкретных динамических систем, описываемых уравнениями Гамильтона; ее задача установить, обладают ли такие системы свойством перемешивания или другими статистическими свойствами. Биркгоф доказал эргодическую теорему о том, что можно обосновать замену средних по времени на средние по микроканоническому ансамблю Гиббса, если фазовое пространство системы нельзя разбить на две инвариантные части так, чтобы одна из них не обладала нулевой мерой (свойство метрической неразложимости). Однако не доказано, что реальные системы обладают таким свойством.

Проблема обоснования статистической механики совсем недавно получила новый импульс в связи с успехом теории устойчивости периодических движений гамильтоновых систем. Траектории динамической системы в фазовом пространстве очень чувствительны к изменению начальных условий. Уже давно была известна очень сильная, экспоненциальная, неустойчивость геодезических в фазовом пространстве (Адамар, Хопф), но совсем недавно Колмогоровым, Арнольдом и Мозером[42] была обнаружена удивительная устойчивость первоначальной структуры фазового пространства системы относительно малых возмущений гамильтониана системы, а Синаем было анонсировано доказательство эргодичности системы твердых шариков[43].

Идея Гиббса о существенной роли в статистической механике двух предельных переходов в дальнейшем полностью подтвердилась. Для кинетических коэффициентов, характеризующих скорости протекания необратимых процессов, были получены формулы (формулы Грина — Кубо)[44], выражающие их через интегралы по времени от корреляционной функции потоков энергии, импульса, числа частиц. В этих формулах необходимо выполнить два предельных перехода — термодинамический предельный переход, связанный с усреднением, которое содержится в корреляционной функции, и стремление к нулю частоты, причем для получения конечных результатов сначала должен быть выполнен первый из них. Стремление к нулю частоты процесса соответствует переходу к большим временам.

---

[40] *Фон Нейман И.* Математические основы квантовой механики. М.: Наука, 1964, с. 325—367; *Биркгоф Дж.* Динамические системы. М.: Гостехиздат, 1941; *Хинчин А. Я.* Математические основания статистической механики. М.; Л.: Гостехиздат, 1943.

[41] *Халмош П. Р.* Лекции по эргодической теории. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.

[42] *Колмогоров А. Н.* О сохранении условно-периодических движений при малом изменении функции Гамильтона.— ДАН СССР, 1954, 98, с. 527—530. О работах Арнольда и Мозера см. в кн.: *Арнольд В. И.* Математические методы классической механики. М.: Наука, 1974; *Мозер Ю.* Лекции о гамильтоновых системах. М.: Мир, 1973.

[43] *Синай Я. Г.* Динамические системы с упругими отражениями.— Усп. мат. наук, 1970, 25, с. 141—192.

[44] *Green M. S.*— J. Chem. Phys., 1952, **20**, p. 1281—1285; 1954, **22**, p. 398—413. *Kubo R.*— J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, p. 570—585. Рус. пер. в кн.: Вопросы квантовой теории необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 39—72.

Влияние различных процессов на ансамбль систем изучается в гл. XIII. Гиббс различает два типа внешних воздействий — изменение координат систем с помощью внешних сил (или полей) и влияние других ансамблей. По современной терминологии это механические и термические возмущения. Гиббс детально рассматривает лишь бесконечно медленное воздействие внешних сил и бесконечно малое воздействие других ансамблей. Влияние конечных возмущений он обсуждает лишь качественно, для более полного подтверждения развиваемых им термодинамических аналогий. Он показывает, что введенная им энтропия не может быть уменьшена механическим воздействием, а только термическим.

В настоящее время влияние внешних воздействий на статистические ансамбли Гиббса уже хорошо изучено. Построена теория реакции ансамблей Гиббса на включение внешних возмущений, которые можно описать с помощью внешних полей. Эта теория линейной реакции Кубо приводит к методу функций Грина, выражающих влияние мгновенного возмущения на среднее значение какой-либо величины через запаздывающие функции Грина (полезны функции Грина и другого типа). Методы функций Грина получили в настоящее время очень широкое развитие в теории твердого тела и вообще в теории конденсированных систем и квантовых жидкостей. Они позволили вычислить наиболее простым путем не только статические, равновесные свойства, но и динамические характеристики (восприимчивости, проводимости) многих систем [45]. В идейном отношении методы функций Грина являются весьма удачным математическим оформлением метода Гиббса.

Изучены также и термические возмущения, которые нельзя описать с помощью внешних полей и которые требуют обобщения понятия статистического ансамбля Гиббса на неравновесные состояния. Статистический ансамбль Гиббса определяется двумя интегралами движения — гамильтонианом и полным числом частиц. В случае неравновесного состояния надо сразу же определить уровень описания, к которому мы стремимся. Например, если неравновесное состояние можно описывать на гидродинамическом уровне, то такое состояние можно определить заданием средних плотностей энергии, числа частиц и импульса как функций от координат и времени. Эти величины не являются интегралами движения, а лишь их плотностями, но для состояний, которые близки к пространственно однородному, эти величины меняются медленно. Они позволяют определить энтропию неравновесного состояния с помощью соответствующего квазиравновесного распределения, которое имеет форму, подобную распределению Гиббса, но в нем фигурирует не полный гамильтониан системы, деленный на температуру, а динамическая переменная, представляющая плотность энергии, деленная на температуру, зависящую от координат и времени. Такое распределение соответствует максимуму информационной энтропии при заданной средней плотности энергии. Подобные распределения могут иметь и более общий вид, описывая состояния, далекие от статистического рав-

[45] *Тябликов С. В.* Методы квантовой теории магнетизма. М., 1965. 334 с.; *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: 1962. 443 с.; *Зубарев Д. Н.*— УФН, 1960, **71**, с. 71—116.

новесия, и могут быть использованы для оценки энтропии неравновесного состояния. Под энтропией неравновесного состояния следует понимать энтропию такого вспомогательного квазиравновесного распределения, которое описывается такими же средними характеристиками, как и истинное неравновесное распределение. Параметры квазиравновесного распределения подбираются так, чтобы истинные средние для плотностей энергии, импульса, числа частиц совпадали с квазиравновесными значениями. Для построения неравновесного распределения нужно найти такие частные решения уравнения Лиувилля, которые зависят от времени лишь через средние значения искомого набора величин, например плотностей энергии, импульса, числа частиц. Это можно сделать, отобрав с помощью граничного условия такие решения уравнения Лиувилля, которые совпадают с квазиравновесным распределением в отдаленном прошлом. Это сразу же приводит к полной системе уравнений неравновесной термодинамики для переноса энергии и импульса с кинетическими коэффициентами, определяемыми формулами Грина — Кубо [46].

Статистические ансамбли систем, состоящих из различных молекул, изучаются в гл. IV. Этот случай описывается большим каноническим ансамблем Гиббса, который соответствует термическому и материальному контакту системы с резервуаром энергии и резервуарами различных частиц. Последнее возможно осуществить с помощью соответствующих полупроницаемых перегородок. Гиббс замечает, что согласно статистическому методу естественно считать одинаковыми фазы, различающиеся лишь перестановкой частиц, которые рассматриваются как неразличимые. Поэтому он нормирует функцию распределения в фазовом пространстве таких родовых фаз, симметричных относительно перестановки одинаковых частиц. Если же нормировать функции распределения без учета неразличимости частиц, то уже нельзя определить энтропию через средний логарифм функции распределения (с обратным знаком), так как при этом в энтропии появятся «нефизические» члены, которые не пропорциональны числу частицы. Принятое Гиббсом определение фазы позволяет дать единое определение энтропии и для систем с различными частицами и избежать возникновения каких-либо парадоксов. Это показывает глубокую проницательность Гиббса. С современной точки зрения классическая статистическая механика получается из квантовой как предельный случай при достаточно высоких температурах, когда можно пренебречь квантовыми эффектами. При этом предельном переходе из нормировки статистического оператора непосредственно следует, что функции распределения должны быть нормированы на родовые фазы. Заметим, что Гиббс в своей статистической механике даже не упоминает о так называемом «парадоксе Гиббса», отсутствии непрерывного перехода от смеси различных газов к смеси тождественных молекул.

Нормирующий множитель большого канонического распределения Гиббса определяет термодинамический потенциал Ω в переменных: температура, объем и химические потенциалы компонентов, что особенно удобно для систем, между которыми возможны химические реакции. Гиббс пока-

[46] *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.

зывает, что определения энтропии на основе большого канонического и малого канонического распределений[47] эквивалентны в термодинамическом смысле. В настоящее время существуют строгие доказательства эквивалентности всех статистических ансамблей Гиббса.

Таким образом, Гиббс построил статистические ансамбли, соответствующие почти всем представляющим интерес случаям контактов систем с окружением. После него был построен Богуславским[48] лишь один представляющий интерес новый ансамбль — изобарически-изотермический ансамбль. Он соответствует тепловому и механическому контакту системы с окружением (например, с помощью подвижного поршня). В этом ансамбле задано давление, температура и число частиц, а объем является переменным. Гуггенгеймом[49] был предложен также обобщенный ансамбль для систем в термостате с переменным объемом и переменным числом частиц. Такой ансамбль, однако, неудобен, так как он характеризуется тремя интенсивными параметрами: температурой, химическим потенциалом и давлением, которые не являются независимыми. Поэтому обобщенный ансамбль Гуггенгейма не обладает какими-либо преимуществами перед другими ансамблями Гиббса. Удобны лишь такие ансамбли, которые содержат хотя бы один экстенсивный параметр.

Замечательной чертой метода Гиббса является то, что он применим не только для объяснения объемных свойств вещества, которые определяются членами в свободной энергии (или другом термодинамическом потенциале), пропорциональными объему V, но и для объяснения их поверхностных свойств, причем соответствующую поверхностную энергию также можно получить из статистического интеграла или статистической суммы, отобрав члены, пропорциональные $V^{2/3}$. Метод Гиббса поэтому служит основой молекулярной теории поверхностного натяжения в жидкостях[50], причем здесь оказывается особенно удобным большой канонический ансамбль Гиббса и метод частичных функций распределения молекул.

Наконец, еще одним крупным успехом метода Гиббса служат результаты статистической теории фазовых переходов, объясняющей сингулярные особенности различных термодинамических производных вблизи критических точек[51]. Интерес к этой проблеме был стимулирован замечательной работой Онсагера 1944 г.[52], в которой было дано точное решение двумерной

---

[47] Малое каноническое распределение Гиббса теперь принято называть просто каноническим распределением Гиббса.

[48] *Богуславский С. А.*— Phys. Ztschr., 1922, **23**, S. 209—219.

[49] *Guggenheim E. A.*— J. Chem. Phys., 1939, **7**, p. 103; *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960, гл. 3, § 14.

[50] *Оно С.*, *Кондо С.* Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.

[51] *Вильсон К.*, *Когут Дж.* Ренормализационная группа и ε-разложение. М.: Мир, 1975; Квантовая теория поля и физика фазовых переходов: Сб. статей. М.: Мир, 1975. Обзор более ранних работ см. в кн.: *Фишер М.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968; *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973; Устойчивость и фазовые переходы: сб. статей/*Дайсон Ф.*, *Монтролл Э.*, *Кац М.*, *Фишер М.* М.: Мир, 1973.

[52] Онсагер привел свою формулу для самопроизвольной намагниченности квадратной решетки, выступая в Корнелльском университете в 1948 г. Он не опубликовал свои вы-

модели Изинга для квадратной решетки с учетом лишь взаимодействия между ближайшими спинами. Впервые удалось показать, что метод Гиббса действительно приводит к фазовому переходу, при котором производные термодинамических функций имеют особенность.

В 1971—1973 гг. К. Вильсон нашел новый подход к проблеме фазовых переходов, развивая наглядные представления Л. Каданова (1966) о роли далеких корреляций и соотношений подобия для термодинамических функций вблизи критических точек фазового перехода. Идея Каданова позволила Вильсону свести чрезвычайно сложную проблему учета далеких корреляций к задаче, в которой учитываются только близкие корреляции. С помощью сложных математических средств, разработанных в квантовой теории поля (ренормализационная группа [53]), Вильсону удалось установить характер особенностей термодинамических производных вблизи критической точки и найти их критические индексы — отрицательные, обычно дробные, показатели величины $(T - T_к)^{\alpha}$, где $T_к$ — критическая температура. Идеи подобия высказывались еще ранее В. Л. Покровским и А. З. Паташинским (1964) [54].

Современные приложения статистической механики в теории газов и конденсированных сред весьма многообразны, и выше были упомянуты лишь некоторые из них. Систематическое изложение статистической механики и ее различных приложений можно найти во многих книгах [55].

ДРУГИЕ РАБОТЫ ГИББСА

Другие работы Гиббса относятся к области математики, механики, теории электромагнитного поля. Их нельзя сравнить по значению с его фундаментальными трудами по термодинамике и статистической механике, хотя среди них есть также замечательные работы.

Гиббс прекрасно владел математическими методами, но интересовался математикой лишь как вспомогательным средством для развития теоретической физики, ее необходимым языком, хотя некоторые современники считали Гиббса математиком. Глубокое изучение теории электромагнитного поля Максвелла привело Гиббса к созданию векторной алгебры и векторного анализа, т. е. векторного исчисления. Гиббс разработал его для того, чтобы найти более простую и адекватную математическую форму для уравнений Максвелла, чем метод кватернионов, которым пользовался Максвелл в своем знаменитом «Трактате по электричеству и магнетизму». Система кватернионов — гиперкомплексных чисел с четырьмя единицами, была предложена в 1843 г. В. Гамильтоном. Кватернион можно рассматривать как совокупность четырех величин, одного скаляра и вектора в трехмерном

числения, а в 1952 г. формула Онсагера была получена Янгом путем сложных математических преобразований (*Yang C. N.*— Phys. Rev., 1952, 85, p. 808).

[53] О методе ренормализационной группы, или группы мультипликативных ренормировок, см. в кн.: *Боголюбов Н. Н., Ширков Д. В.* Введение в теорию квантованных полей. 2-е изд. М.: Наука, 1973, гл. VIII.

[54] *Паташинский А. З., Покровский В. Л.*— ЖЭТФ, 1966, 50, с. 439.

[55] См. лит., цит. на с. 526—527.

Страница из лекционных заметок Гиббса по кратной алгебре

пространстве, их умножение ассоциативно, но не коммутативно. Кватернион с равной нулю скалярной компонентой называется вектором, но такой вектор отличается от обычного вектора в трехмерном пространстве, так как произведение подобных векторов есть кватернион, у которого скалярная компонента равна скалярному произведению векторов (со знаком минус), а векторная — их векторному произведению. Следовательно, система кватернионов тесно связана с векторной алгеброй. Исходя из системы кватернионов, Гиббс создал современную векторную алгебру с двумя действиями — скалярным и векторным произведением. Он создал также современный векторный анализ, дав очень удобные представления для операций дивергенции и ротора векторных полей, ввел понятие линейной векторной функции как диады, т. е. тензора второго ранга,— все это было изложено в лекциях Гиббса.

Лекции Гиббса «Элементы векторного анализа в изложении для студентов-физиков» [56] были напечатаны в Нью-Хейвене в 1881—1884 гг. в частном порядке, не рассчитанном на широкое распространение. По этим лекциям мог бы изучать векторный анализ и современный студент-физик. Все современные курсы векторного исчисления, особенно М. Лагалли [57], близко следуют лекциям Гиббса. Созданный Гиббсом математический язык векторного анализа прочно вошел в современную теоретическую физику. Приходится удивляться, что векторный анализ Гиббса вызвал резкую и необоснованную критику Тейта, который обвинил Гиббса в том, что он препятствует распространению метода кватернионов. Гиббс ответил на эту критику краткой заметкой «О роли кватернионов в векторной алгебре» [58], в которой разъяснил связь кватернионов с векторной алгеброй и диадами.

Векторная алгебра тесно связана с алгеброй Грассмана, или внешней алгеброй (названной им «Ausdenunslehre»): векторное произведение в трехмерном пространстве есть частный случай внешнего произведения, введенного в 1844 г. Грассманом. Связи кватернионов с алгеброй Грассмана и кватернионов с векторной алгеброй Гиббс посвятил две заметки в «Nature» [59] (1891).

[56] The collected works of J. Willard Gibbs, v. 2, pt. 2, p. 17—19.
[57] *Лагалли М.* Векторное исчисление. М.; Л.: ОНТИ, 1936. 343 с.
[58] The collected works of J. Willard Gibbs, v. 2, pt. 2, p. 155—160.
[59] Ibid., p. 161—172, 173—181.

Гиббс содействовал распространению векторного исчисления в других областях точных наук, в частности в механике и астрономии. В 1885 г. он сделал доклад в Буффало перед Американской ассоциацией содействия прогрессу науки, вице-президентом которой он был, на тему «О кратной алгебре» («Multiple algebra»). Этот доклад он опубликовал в 1886 г. в виде отдельной статьи [60]. Термин «кратная алгебра» в настоящее время не употребляется, вместо него говорят о различных реализациях алгебры (алгебра кватернионов, алгебра Грассмана, алгебра Клиффорда и т. п.) [61]. Статья Гиббса содержит краткий обзор основных идей алгебраических работ Гамильтона, Грассмана, Мёбиуса, Коши, Сильвестера, роли этих работ для математической физики и их связи с векторным исчислением. В 1889 г. Гиббс опубликовал работу «Об определении эллиптических орбит на основе трех полных наблюдений» [62] (1889), где показал, насколько векторная алгебра упрощает эту задачу.

Три работы Гиббса посвящены кристаллооптике: «Двойное лучепреломление и дисперсия света в идеально прозрачной среде» (1882), «Двойное лучепреломление в идеально прозрачной среде с явлением круговой поляризации» (1882), «Общие уравнения для монохроматического света в среде с произвольной степенью прозрачности» (1883) [63].

В этих работах он исходит из простой модели среды, потенциальная энергия которой есть квадратичная форма от малых отклонений зарядов из положений равновесия, и пользуется уравнением Пуассона для потенциала поля. При этом ему не требуется прибегать к какой-либо модели упругого эфира, которые были распространены среди физиков его времени. Сравнению электромагнитной теории с теорией упругого эфира он посвятил две работы (1888, 1889) [64].

Существует мнение, что наиболее плодотворным периодом творчества физиков-теоретиков являются молодые годы. Творчество Гиббса показывает обратный пример. Он прошел длительный период обучения, и его первая работа по термодинамике была опубликована, когда ему было уже 34 года. Далее идет постоянно нарастающая творческая деятельность с результатами мирового значения — построение термодинамики гетерогенных веществ, а наиболее яркое проявление его творческого гения — монография по статистической механике — создается им к 60 годам и публикуется в 1902 г., т. е. за год до смерти.

---

[60] Ibid., p. 91—117.
[61] *Ван-дер-Варден Б. Л.* Алгебра. 2-е изд. М.: Наука, 1979, гл. 13, с. 330—377
[62] The collected works of J. Willard Gibbs, v. 2, pt. 2, p. 118—148.
[63] Ibid., p. 182—222.
[64] Ibid., p. 223—246.

БИБЛИОГРАФИЯ

I. НАУЧНЫЕ ТРУДЫ Дж. В. ГИББСА

Статьи

1. Graphical methods in the thermodynamics of fluids.— Trans. Connect. Acad. 1873, **2**, p. 309—342.
2. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces.— Trans. Connect. Acad., 1873, **2**, p. 382—404.
3. On the equilibrium of heterogeneous substances.— Trans. Connect. Acad., 1876, **3**, p. 108—248; 1878, **3**, p. 343—524.
4. On the equilibrium of heterogeneous substances: Abstract of the precedent paper by the author.— Amer. J. Sci., 1878, **16**, p. 441—458. Перепеч. в Repertorium der literarischen Arbeiten aus dem Gebiet der reinen und angewandten Mathematik, 1879, **2**, S. 300—320.
5. On the fundamental formulae of dynamics.— Amer. J. Math., 1879, **2**, p. 49—64.
6. On the vapour-densities of peroxid of nitrogen, formic acid, acetic acid and perchloride of phosphorus.— Amer. J. Sci., 1879, **18**, p. 277—293, 371—387.
7. Elements of vector analysis, arranged for the use of students in physics. New Haven, 1881—1884. 80 p.
8. On double refraction and the dispersion of colours in perfectly transparent media.— Amer. J. Sci., 1882, **23**, p. 262—275.
9. On double refraction in perfectly transparent media which exhibit the phenomena of circular polarisation.—Amer. J. Sci., 1882, **23**, p. 460—476.
10. On the general equations of minochromatic light in media of every degree of transparency.— Amer. J. Sci., 1883, **25**, p. 107—118.
11. On all alleged exception to the second law of thermodynamics. — Science, 1883, **1**, p. 160.
12. On the fundamental formula of statistical mechanics, with applications to astronomy and thermodynamics.— Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1884, **33**, p. 57—58.
13. On multiple algebra (Buffalo adress).— Ibid., 1886, **35**, p. 37—66.
14. Reviews of Newcomb and Michelson's «Velocity of light in air and refracting media» and of Ketteler's «Theoretische Optik».— Amer. J. Sci., 1886, **31**, p. 62—67.
15. On the velocity of light as determined by Foucalt's revolving mirror.— Nature, 1886, **33**, p. 582.
16. Two letters to the secretary of the Electrolysis Committe of the British Association for Advancement of Science O. J. Lodge (electrochemical thermodynamics).— Rept BAAS, 1886, p. 388—389; 1888, p. 343—346.
17. A comparison of the elastic and the electrical theories of light with respect to the law of double refraction and the dispersion of light.— Amer. J. Sci., 1888, **35**, p. 467—475.
18. A comparison of the electric theory of light and Sir William Thomson's theory of a quasi-labile ether.— Amer. J. Sci., 1889, **37**, p. 139—144.
19. On the determination of elliptic orbits from three complete observations.— Mem. Nat. Acad. Sci., 1889, **4**, pt 2, p. 79—104.
20. Rudolf Julius Emanuel Clausius.— Proc. Amer. Acad., 1889, **16**, p. 458—465.
21. On the role of quaternions in the algebra of vectors.— Nature, 1891, **43**, p. 511—513.
22. Quaternions and the «Ausdehnungslehre».— Nature, 1891, **44**, p. 79—82.
23. Quaternions and the algebra of vectors.— Nature, 1893, **47**, p. 463—464.
24. Quaternions and vector analysis.— Nature, 1893, 48, p. 364—367.
25. Velocity of propagation of electrostatic forces.— Nature, 1896, 53, p. 509.
26. Semi-permeable films and osmotic pressure.— Nature, 1879, 55, p. 461—462.
27. Hubert Anson Newton.— Amer. J. Sci., 1897, **3**, p. 359—376.
28. Fourier's seriés.— Nature, 1898/99, **59**, p. 606.
29. Elementary principles in statistical

mechanics, developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics. N. Y., 1902.

Собрания сочинений

1. The scientific papers. N. Y. etc.: Longmans, Green and Co, 1906, vol. I. Thermodynamics; vol. II. Dynamics, vector analysis and multiple algebra, electromagnetic theory of light etc. (содержит все вышеуказанные работы, кроме последней).
2. The collected works. N. Y., 1928 (отличается от предыдущего включением последней работы, которая составляет первую часть второго тома). Переизд. в 1948 г.

Перевод работ Гиббса

1. Thermodynamische Studien/Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Englischen übersetzt W. Ostwald. Leipzig, 1892 (содержит первые три работы Гиббса).
2. Equilibre des systèmes chimiques. Traduit par Le Chatelier. P., 1899 (первая часть «О равновесии гетерогенных веществ»).
3. Diagrammes et surfaces thermodynamiques. Traduction de M. G. Roy, avec une introduction de B. Brunhes. P., 1903 (содержит первые две работы Гиббса).
4. Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik/Deutsch bearbeitet von E. Zermelo. Leipzig, 1905.
5. L'equilibre des systèmes hetérogenes/ Exposé abrégé. P., 1919.
6. Метод геометрического изображения термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей/Пер. Э. П. Шубина под ред., с примеч. К. В. Астахова.— УФН, 1939, **21**, вып. 4, с. 382—407.
7. О равновесии разнородных веществ. Сокращенное изложение одноименной работы, сделанное самим автором/Пер. Э. Г. Ананиашвили под ред., с примеч. В. К. Семенченко.— Усп. хим., 1939, **8**, вып. 5, с. 646—672.
8. Основные принципы статистической механики/Пер К. В. Никольского. М., 1946.
9. Термодинамические работы /Пер. под ред. проф. В. К. Семенченко. М.; Л., 1950.

Письма, заметки, конспекты лекций

1. To the American Academy of Arts and Sciences.— Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1881, **16**, p. 420—421 (письмо Гиббса в связи с награждением его медалью Румфорда).
2. *Barus C.* Certain suggestions by J. Willard Gibbs on geophysical research.— Amer. J. Sci., 1906, **21**, p. 461—462 (Письмо Гиббса автору).
3. *Gibbs J. W.* On the use of the vector methode in the determination of orbits: Letter to Dr. Hugo Buchholtz, editor of Klinkerfues' «Theoretische Astronomie» (1848).— Sci.Pap.,1906, II, p. 149—154.
4. *Wilson E. B.* A letter from Lord Rayleigh to J. Willard Gibbs and his reply.— Proc. Nat. Acad. USA, 1945, **31**, p. 34—38.
5. *Wilson E. B.* Willard Gibbs and Soaring flit. — Proc. Nat. Acad. USA, 1945, **31**, p. 233—235 (переписка с С. Ланглеем в 1894 г.). Много писем опубликовано в статье: *Johnston J.* Willard Gibbs, an appreciation.— Sci. Mon., 1928, **26**, p. 129—139, In: *Rukeyser M.* Willard Gibbs. N. Y., 1942; *Wheeler L. P.* Josiah Willard Gibbs: The history of a great mind. New Haven, 1951.
6. *Gibbs J. W.* Supplement to the «Equilibrium of heterogeneous substances».— Sci. Pap., 1906, I, p. 418—434.
7. *Gibbs J. W.* The proper magnitude of the units of length, and of other quantities, used in mechanics.— In: *Wheeler L. P.* J. W. Gibbs. New Haven, 1951, p. 207—218.
8. *Wheeler L. P., Waters E. O., Dudley S. W.* The early work of Willard Gibbs in applied mechanics. N. Y., 1947 (фрагменты из ранних работ по механике).
9. *Wilson E. B.* Vector analysis, a textbook for the use of students of Mathematics and Physics: Founded upon the lectures of J. Willard Gibbs. N. Y., 1901.
10. *Ewell A. W.* Gibbs'geometrical presentation of the phenomena of reflection of light.— Amer. J. Sci., 1907, **24**, p. 412—416 (по конспектам лекций Гиббса по оптике).
11. *Wilson E. B.* Outline of Gibbs' lectures on thermodynamics (конспект 30 лекций, читанных Гиббсом в 1899/1900 уч. г.).— In: A commentary of the scientific writings of J. W. Gibbs. New Haven, 1936, vol. I, p. 19—49.

II. ЛИТЕРАТУРА О ЖИЗНИ И ТВОРЧЕСТВЕ Дж. В. ГИББСА

1. Award of Rumford medal to Willard Gibbs.— Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 1881, **16**, p. 417—421.
2. *Gibbs J. W.* The national Cyclopaedia of american biographie, 1901, vol. IV.
3. Anniversary meeting of the Royal Society, November 30.— Nature, 1902, **65**, p. 107—108.
4. *Hyde E. W.* Wilson's Gibbs' vector analysis.— Terrestr. Magnet. and Atmos. Electr., 1902, **7**, p. 115—124 (рец.).
5. *Bumstead H. A.* Josiah Willard Gibbs.— Amer. J. Sci., 1903, **16**, p. 187—202.
6. *G. H. B.* Prof. J. W. Gibbs. — Nature, 1903, **68**, p. 11.
7. *Le Chatelier H. J.* Willard Gibbs: Sa vie et son oeuvre.— Rev. gén. sci., 1903, **14**, p. 644—649.
8. Josiah Willard Gibbs.— Ztschr. phys. Chem., 1903, **44**, S. 1—6.
9. Josiah Willard Gibbs.— Yale Alumni. Weekly, 1903, **12**, N 31.
10. *Smith P.* Josiah Willard Gibbs, a short sketch and appreciations of his work in pure mathematics.— Bull. Amer. Math. Soc., 1903, **10**, p. 34—39.
11. *Larmor J.* Josiah Willard Gibbs.— Proc. London Math. Soc., 1904, **1**, p. XIX—XXI.
12. *Alasia C.* Josiah Willard Gibbs in memoriam. — Riv. fis., mat. e sci. natur. Pavia, 1905, **12**, p. 21—30.
13. *Каблуков И. У.* Джиббс и значение его трудов в учении о химическом равновесии («правила фаз»).— Науч. слово, 1905, кн. IV, с. 107—118.
14. J. Josiah Willard Gibbs.— Proc. Roy. Soc., 1905, **75**, p. 292—332.
15. *Bumstead H. A.* Josiah Willard Gibbs.— Yale Alumni Weekly, 1907, **16**, p. 444—445.
16. *E. T. M.* The scientific papers of J. Willard Gibbs.— Math. Gaz., 1907, **4**, p. 87—88 (рец.).
17. *Jeans J. H.* The scientific papers of J. Willard Gibbs.— Amer. J. Sci., 1908, **23**, p. 1444—1450 (рец.).
18. Josiah Willard Gibbs.— Indian Eng., 1907, **41**, p. 38—39.
19. *Peirce Ch. S.* The scientific papers of J. Willard Gibbs.— Nature, 1907, **84**, p. 92 (рец.).
20. *Knott C. C.* The scientific works of Willard Gibbs.— Nature, 1907, **75**, p. 361—362 (рец.).
21. *Wilson E. B.* The scientific papers of J. Willard Gibbs.— Bull. Amer. Math. Soc., 1907, **13**, p. 250—252 (рец.).
22. *Duhem P.* Josiah Willard Gibbs: A propos de la publications de ses «Memoires scientifiques».— Bull. Sci. Math., 1907, **31** (Отд. изд.— P., 1908).
23*. *Larmor J.* Lord Kelvin.— Proc. Roy. Soc., 1908, **81A**, p. III—LXXVI (appendix).
24. *Garrison E. H.* Josiah Willard Gibbs and his relation to moderne science.— Pop. Sci. Mon., 1909, **74**, p. 470—484, 551—561; 1909, **75**, p. 41—48, 191—203.
25. *Hastings Ch. S.* Josiah Willard Gibbs: Biographical Memoires Nat. Acad. Sci. Wash., 1908, v. VI, p. 375—393.
26*. *Adams H.* The education of Henry Adams: An autobiography. Boston, 1918.
27*. *Adams H.* The rule phase applied to history.— In: The degradation of the democratic dogma. N. Y., 1919.
28. *Getman F. H.* Y. U. Willard Gibbbs and his contribution to chemistry.— Science, 1923, **58**, p. 129—133.
29. *Cantelo R. C.* J. W. Gibbs: A summary of his contributions to chemistry.— Canad. Chem. and Metallurgy, 1924, **8**, p. 215.
30*. *Rayleigh R. J.* Life of John Williams Strutt, third baron Rayleight. L., 1924.
31. *Richardson R. G.* The first J. Willard Gibbs lecture.— Bull. Amer. Math. Soc., 1924, **30**, p. 289—291.
32*. *Slasson E. E.* Notes on the centenary of the Franklin Institute.— Science, 1924, **60**, Suppl. IX—XII.
33. *Donnan F. G.* The influence of J. Willard Gibbs on the science of physical chemistry.— J. Franklin. Inst., 1925, **199**, p. 457—483.
34. *Miller W. Lash.* The method of Willard Gibbs in chemical thermodynamics.— Chem. Rev., 1925, **1**, p. 293—344.
35*. *Murray R. H.* Science and scientists in the XIX century. L., 1925.
36. *Verill A. E.* How the works of prof. Willard Gibbs were published.— Science, 1925, **61**, p. 41—42.
37. Chem. Weekblad, 1923, **23**, Sept. 18, p. 405—428. Весь выпуск посвящен Гиббсу. Содержит следующие статьи:

* Работы, отмеченные звездочкой, не посвящены специально Гиббсу, но в них отражены отдельные стороны его жизни и деятельности.

Jorissen W. P. Josiah Willard Gibbs; *Chatelier H. Le.* L'oeuvre de J. Willard Gibbs; *Ostwald W.* «Levenslinien», eine Selbstbiographie; *Van der Waals J. D.*, Jr. Gibbs involved op de mengseltheorie; *Miller L.* The «fundamental» equation of Willard Gibbs; *Tamman G.* Der Einfluß der Arbeit von J. Willard Gibbs und die Entwicklung der Metallurgie; *Vogt J. H. L.* Über die Bedeutung der Phasenlehre für die Petrographie; *Van Laar J. J.* Over grensgevallen bij phasenovenwichten; *Jerwen J. W.* Phasenleer en allotropie; *Donnan F. G.* The phase rule of Gibbs in industry.

38. *Cohen E.* The semi-centenary of Willard Gibbs' phase law (1876—1926).— Science, 1926, **64**, p. 621.
39. *Poore C. G.* Today fame comes to J. W. Gibbs.— N. Y. Times Mag., 1926, Nov. 28, p. 6.
40. *Cofman V.* The scientific papers of Willard Gibbs.— Science, 1927, **66**, p. 510.
41*. *Pupin M.* The new reformation. N. Y., 1927.
42. *Stevens F. W.* Josiah Willard Gibbs and the extension of the principles of thermodynamics.— Science, 1927, **66**, p. 159—163.
43. *Johnston J.* Willard Gibbs, an appreciation.— Sci. Mon., 1928, **26**, p. 129—189.
44*. *Mayer J.* America' influence of the development of the science.— Sci. Mon., 1928, **26**, p. 60—69.
45*. *Pupin M.* Vom Hirten zum Erfinder. Leipzig, 1929.
46*. *Fisher J.* The application of mathematics to the social sciences.— Bull. Amer. Math. Soc., 1930, **36**, p. 225—243.
47. *Van Name R. G.* The Willard Gibbs memorial.— Yale Alumni Weekly, 1930, **39**, p. 806—807.
48*. *Larmor J.* The scientific environment of Clark Maxwell.— In: Clark Maxwell commemoration volume. Cambridge, 1931, p. 79—90.
49. *Wilson E. B.* Josiah Willard Gibbs.— In: Dictionary of American biography, 1931, v. VII, p. 248—251.
50. *Wilson E. B.* Reminiscences of Gibbs by a student and colleague.— Sci. Mon., 1931, **32**, p. 210—227.
51. *Arverson M. H.* The greatest scientific philosopher since Newton.— Chem. Bull., 1936, **23**, p. 127—130.
52. A commentary on the scientific writings of J. W. Gibbs. Vol. I. Thermodynamics; vol. II. Theorethical physics/Ed. F. G. Donnan, A. Hass. New Haven, 1936. v. I: *Wilson E. B.* Papers I and II as illustrated by Gibbs' lectures on thermodynamics (p. 19—59); *Butler J. A. V.* The general thermodynamic system of Gibbs (p. 61—179); *Guggenheim E. A.* Osmotic and membrane equilibria, including electrochemical systems (p. 181—211); *Milne E. A.* The quantities and the criteria of equilibrium (p. 213—231); *Morey G. W.* The phase rule and heterogeneous equilibrium (p. 233—293); *Schreinemakers F. A. H.* The graphical representation of equilibria in binary systems by means of the Zeta (Free energy) function (p. 295—325); *Andrews D. H.* The conditions of equilibrium for heterogeneous masses under the influence of gravity (and centrifugal forces) (p. 327—335); *Keyes F. G.* The fundamental equations of ideal gases and gas mixture (p. 337—393); *Rice J.* The thermodynamic of strained elastic solids (p. 395—504); *Rice J.* The influence of surfaces of discontinuity upon the equilibrium on heterogeneous masses: Theory of capillarity (p. 505—708); *Harned H. S.* The general properties of a perfect electrochemical apparatus: Electrochemical Thermodynamics (p. 709—735); vol. II: *Haas A.* The thermodynamik principles as extended and perfected by Gibbs (p. 1—57); *Epstein P. S.* Application of Gibbs' methods to modern problems of thermodynamics (p. 59—112); *Page L.* Gibbs' contribution to the theory of light (p. 113—126); *Wilson E. B.* The contribution of Gibbs to vector analysis and multiple algebra (p. 127—160); *Haas A.* Gibbs and the statistical conception of physics (p. 161—178); *Haas A.* The chief results of Gibbs' statistical mechanics (p. 179—296); *Haas A.* Special commentary on Gibbs' statistical mechanics (p. 297—460); *Epstein P. S.* Critical appreciation of Gibbs' statistical mechanics (p. 461—519); *Epstein P. S.* Gibbs' methods in quantum statistics (p. 521—584); *Haas A.* Commentary on Gibbs' papers on dynamics (p. 585—595).
53*. *Lindsay R. B.*, *Margenau H.* Foundations of physics. N. Y., 1936.
54. *Crowther J. G.* Josiah Willard Gibbs.—

In: Famous American men of science. N. Y., 1937, p. 229—297.
55. *Дмитриев Л. С.* Джошиа Виллард Гиббс.— Усп. химии, 1939, 8, с. 641—645.
56. *Ребиндер П. А.* Джошуа Виллард Гиббс.— Усп. хим. наук, 1939, 21, с. 377—381.
57. *Семенченко В. К.* Работы Гиббса по статистической механике.— Усп. химии, 1939, 8, с. 671—686.
58*. *Johnston J.* Applications of science to the metallurgical industry.— Sci. Mon., 1939, june, p. 493—503.
59. *Kraus Ch. A.* Josiah Willard Gibbs.— Science, 1939, 89, p. 275—282.
60. *Langer R. E.* Josiah Willard Gibbs.— Amer. Math. Mon., 1939, **46**, p. 75—84.
61. *Nernst W.* Zur Erinnerung an den hundersten Geburtstag von Willard Gibbs.— Naturwissenschaften, 1939, **27**, S. 393—394.
62*. *Bell E. T.* The development of mathematics. N. Y., 1940.
63. *Rukeyser M.* Willard Gibbs. N. Y., 1942.
64. *Jefferson R. W.*, Jr. Willard Gibbs. America's greatest scientist.— Northwest. Eng., 1947, 6, p. 15, 46, 48.
65. *Rukeyser M.* Josiah Willard Gibbs.— Phys. Today, 1949, 2, N 2, p. 6—13, 27.
66*. *Osterweis R. G.* The sesquicentenial history of the Connecticut Academy of arts and sciences.— Trans. Connect. Acad., 1949, 38, p. 103—151.
67* *Margenau H.* The nature of physical reality. N. Y., 1950.
68. *Wheeler P. L.* The optical theory of W. Gibbs.— Science, 1951, **114**, p. 448.
69. *Wheeler P. L.* Josiah Willard Gibbs: The history of a great mind. New Haven, 1951. 264 p.
70. *Семенченко В. К.* Д. В. Гиббс и его основные работы по термодинамике и статистической физике (к 50-летию со дня смерти).— Усп. химии, 1953, 22, с. 1278—1284.
71. *Oesper R. E.* Josiah Willard Gibbs.— J. Chem. Educ., 1955, **32**, N 5.
72*. *Fisher I.* My father Irving Fisher. N. Y., 1956.
73*. *Stevenson E.* Henry Adams: A biography. N. Y., 1956.
74. *Jaffe B.* J. Willard Gibbs.— In: Men of science in America. N. Y., 1958, p. 307—330.
75. *Кипнис А. Я.* К истории термодинамического учения Гиббса.— Вопр. истории естествозн. и техн., 1959, вып. 8, с. 127—132.
76. *Кипнис А. Я.* Возникновение и начальный период развития химической термодинамики.— Тр. Ин-та ист. естествозн. и техн., 1960, **30**, с. 344—350.
77*. *Ostwald W.* Aus dem wissenschaftlichen Briefwechsel Wilhelm Ostwald. B., 1961, Bd. 1, S. 89—104.
78. *Франкфурт У. И.*, *Френк А. М.* Джозайя Виллард Гиббс. М.: Наука, 1964. 279 с.
79. Некоторые вопросы кинетической теории газов: Сб. статей. М.: Мир, 1965.
80. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
81. *Seeger R. J.* Man of physics. J. W. Gibbs. Oxford, 1974.
82. 100 лет теории капиллярности Гиббса. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.
83. *Боголюбов Н. Н.* Избранные труды по статистической физике. М., Изд-во МГУ, 1979.

УКАЗАТЕЛЬ ИМЕН*

Аббе К. 546
Абрикосов А. А. 568
Авогадро А. (A. Avogadro) 488
Адам Н. К. 522, 523, 558
Адамар Ж. (J. Hadamard) 567
Алексеев В. Ф. 544
Аносов В. Я. 518
Арнольд В. И. 567
Аррениус С. (С. A. Arrhenius) 558

Багоцкий В. С. 525
Баккер Г. (G. Bakker) 523
Балеску Р. (R. Balescu) 527, 532, 566
Бальтцер (Baltzer) 209
Батлер Дж. (J. A. V. Butler) 513, 514, 517, 522
Бафф 522
Бертело П. (P. Berthelot) 342, 536
Бертран М. (M. Bertrand) 516
Биркгоф Дж. (G. D. Birkhoff) 567
Боголюбов Н. Н. 527, 531, 563, 564, 571
Богуславский С. А. 570
Бойль Р. (R. Boyle) 488
Бозе С. (S. N. Bose) 526, 527, 562, 563
Больцман Л. (L. Bolzmann) 350—352, 370, 380, 402, 474, 513, 526, 529, 531, 536, 551, 561
Борн М. (M. Born) 563, 564
Браун Ф. (Braun) 518
Бунзен Р. В. (R. W. Bunsen) 337, 534, 536
Бухгольц Г. (H. Buchholtz) 548

Вагнер С. (С. Wagner) 513, 520
Вайтман А. (A. S. Wightman) 566
Ван-Алкемаде 543
Ван-Беммелен 543, 544
Ван-дер-Ваальс И. Д. (J. D. Van der Waals) 22, 508, 513, 515, 517, 519, 520, 535, 543—545, 547, 548, 563
Ван-дер-Варден Б. Л. (B. L. Van der Waerden) 573
Ван-Лаар И. (J. J. Van Laar) 543
Ван-Рейн 543
Ванклин Дж. А. (J. A. Wanklyn) 179—181
Вант Гофф И. Г. (J. H. van't Hoff) 515, 543, 547, 553, 556
Варма А. 525

Вебер В. (W. Weber) 536
Вегшейдер Р. (R. Wegscheider) 553
Вейерштрасс К. (С. Т. W. Weierstrass) 536
Видеман Г. Г. (G. H. Wiedemann) 339
Вильсон Е. (E. B. Wilson) 509, 510, 548
Вильсон К. (K. G. Wilson) 570, 571
Владимиров В. С. 530
Вульф (Woolf) 524
Вюльнер (Wülner) 138

Гаас А. (A. Haas) 513, 526
Гамильтон В. Р. (W. R. Hamilton) 354, 504, 534, 559, 560, 562, 565, 567, 571, 573
Гастингс Ч. (Ch. Hastings) 534
Гаусс К. Ф. (С. F. Gauss) 534
фон Гельмгольц Г. (H. von Helmholtz) 304, 336, 510, 534, 536, 537, 542, 545, 553, 562
Генри И. (J. Henry) 166, 167, 523
Гепперт-Майер М. (M. G. Mayer) 563
Герц Г. (H. Hertz) 545, 546
Герцфельд 522
Гиббс Уолкотт 543, 546
Гирн (G. A. Hirn) 536
Гоген Ж. (J. Gaugain) 336
Гойа 522
Гольдгаммер Д. Д. 545
Голдстейн Г. (H. Goldstein) 560
Горьков Л. П. 570
Грам И. (I. Gram) 530
Грассман Г. (H. G. Grassman) 572, 573
Грин Г. (H. S. Green) 564
Грин Дж. (G. Green) 205, 248, 568
Грин М. (M. S. Green) 567, 569
Грове (Grove) 335, 339, 342, 349
Гуггенгейм Е. А. (E. A. Guggenheim) 511—513, 515, 522, 523, 558, 570

Дайсон Ф. (F. J. Dyson) 570
Дальтон Дж. (J. Dalton) 159, 164, 236, 347, 520
Даламбер Ж. (J. le R. d'Alembert) 551
Даниэль 339, 343
Дарбу Г. (G. Darboux) 534, 538
Дебай П. (P. Debye) 525, 563
Джейнс Э. (E. T. Jaynes) 531, 566
Джилес Р. (R. Giles) 516
Джоуль Дж. П. (J. P. Joule) 536

* Составлен М. В. Сергеевым.

Дзялошинский И. Е. 568
Дирак П. (P. A. M. Dirac) 527, 561, 562, 565
Доннан Ф. (F. G. Donnan) 522, 536, 559
Древинг В. П. 517
Дьюар Дж. (J. Dewar) 545
Дюамель 534
Дюгем П. (P. Duhem) 517, 523, 544, 545, 549, 553
Дюкло Э. (E. Duclaux) 137, 273
Дюма (Dumas) 536
Дюпре А. (A. Dupré) 274

Зоммерфельд А. (A. Sommerfeld) 513, 520, 556
Зубарев Д. Н. 527, 531, 550, 568, 569

Ивон Ж. (J. Yvon) 564
Изинг Э. (E. Ising) 571
Ильюшин А. А. 520
Иофа З. И. 525
Иршоу С. (S. Earnshaw) 536
Исихара А. (A. Isihara) 526

Кабанов Б. Н. 525
Каблуков И. А. 546
Каданов Л. (L. Kadanoff) 571
Казен А. (A. Cazin) 17
Калашников Я. А. 517
Каммерлинг-Оннес (H. Kamerlingh Onnes) 510, 544
фон Карман Т. (Th. von Kármán) 563
Карно С. (N. L. S. Carnot) 472, 476, 507, 511, 535, 543, 544, 550, 553, 562
Кац М. (M. Kac) 531, 567, 570
Квинке И. (J. Quincke) 236
Кейс Ф. (F. G. Keyes) 513, 519
Кельвин — см. Томсон В.
Кенигсбергер Л. 542
Кеттелер (Ketteler) 548
Киреев В. А. 518
Кириллин В. А. 525
Кирквуд Дж. (J. G. Kirkwood) 513, 531, 564
Кирхгоф Г. Р. (G. R. Kirchhoff) 156, 534, 556
Клапейрон Б. (B. Clapeyron) 102, 511, 517, 535
Клаузиус Р. (R. Clausius) 10, 11, 58, 61, 102, 320, 350, 402, 505, 508, 511, 513, 517, 526, 530, 535, 536, 543—545, 549, 551, 559, 560
Клебш А. (A. Clebsch) 534
Клиффорд У. (W. K. Clifford) 573
Клинкерфус (Klinkerfues) 548
Когут Дж. 570
Колмогоров А. Н. 567
Кондо С. (S. Kondo) 522, 523, 570
Коновалов Д. П. 104, 536, 545
Констамм Ф. 22, 513, 515, 517, 519, 520, 535, 543
Коши О. (A. L. Cauchy) 534, 573
Коэн Э. (E. D. Cohen) 566
Крамер Г. (G. Kramer) 529
Крамерс Г. А. (H. A. Kramers) 522
Кронекер Л. (L. Kronecker) 536
Крэг Дж. (J. Craig) 545
Кубо Р. (R. Kubo) 513, 517, 567—569
Кук 545
Кундт А. (A. Kundt) 536
Курнаков Н. С. 511, 517, 518, 553
Кюри П. (P. Curie) 524, 544

Лагалли М. 573
Лагранж Ж. Л. (J. L. Lagrange) 70, 77, 534, 551, 552, 559, 560
Ламе Г. (G. Lamé) 521
Ландау Л. Д. 513, 520, 525, 526, 561
Лаплас П. С. (P. S. Laplace) 534
Ле Шателье (H. J. Le. Chatelier) 518, 545, 549
Лейбензон Л. С. 520
Леман О. (O. Lehmann) 320
Лемуан 542
Ленг С. (C. Leng) 530
Ленгмюр И. (I. Langmuir) 522, 523, 558
Липпман Г. (G. Lippmann) 332, 349, 522, 525
Липшиц 534
Лиувилль Ж. (J. Liouville) 534, 536, 560, 561, 564
Лифшиц Е. М. 513, 520, 525, 526
Лодж О. (O. J. Lodge) 546
Лоренц Г. А. (H. A. Lorentz) 513, 520, 544, 545, 549, 556
Лошмидт И. (J. Loschmidt) 527
Льюис Дж. Н. (H. N. Lewis) 511
Ляв А. (A. E. H. Love) 520

Майер Дж. (J. Mayer) 563
Майкельсон А. (A. Michelson) 545, 547
Мак-Бейн 522
Мак-Кэллог 548
Максвелл Дж. К. (J. C. Maxwell) 58, 350, 380, 526, 536—538, 543, 545, 546, 548, 549, 559, 560, 571
Массье М. (M. Massieu) 91, 510, 516, 536, 542, 553
Менделеев Д. Н. 545
Мёбиус А. Ф. (A. F. Möbius) 573
Миллер (W. H. Miller) 524
Милн Е. (E. A. Milne) 513
Милнер 522
Мозер (Moser) 336
Мозер Ю. (U. Moser) 567
Монтролл Э. (E. W. Montroll) 570
Морей Г. (G. W. Morey) 513, 517
Муре 544

Мюнстер А. (A. Münster) 512, 513, 516—519, 525, 527, 556
фон Нейман И. (Дж.) (J. von Neumann) 527, 561, 565—567
Нейман К. Г. (K. H. Neumann) 534, 536
Нернст В. (W. Nernst) 526, 556
Никольский К. В. 532
Новацкий В. (W. Novacki) 520
Ньюкомб С. (S. Newcomb) 568
Ньютон И. (I. Newton) 569

Олдер Б. (B. J. Alder) 564
Оно С. (S. Ono) 522, 523, 570
Онсагер Л. (L. Onsager) 570, 571
Оппенгейм И. (I. Oppenheim) 513
Орнштейн Л. (L. Ornstein) 563
Осипов И. П. 545
Оствальд В. (W. Ostwald) 512, 537, 545, 547
Оуэн Б. 525

Паташинский А. З. 571
Патинсон-Муир 546
Паули В. (W. Pauli) 562, 563
Пикте 537
Пиотровски Г. (G. Piotrowski) 304
Пирс 546
Питаевский Л. П. 526
Планк М. (M. Planck) 510, 526, 528, 541, 542, 549, 556
Плато Ж. (J. Plateau) 302, 309, 522
Плейфер Л. (L. Playfair) 179—181
Погодин С. А. 518
Покровский В. Л. 571
Пуазейль Ж. (J. Poiseuille) 304, 305
Пуанкаре А. (H. Poincaré) 527, 531, 536
Пуансо Л. (L. Poinsot) 456, 531
Пуассон С. Д. (S. D. Poinsson) 534, 543

Райс Дж. (J. Rice) 513, 520—524
Райт А. 534
Рамзай В. (W. Ramsay) 545—547
Рамсден Дж. 522
Рауль Ф. (F. M. Raoult) 343, 349
лорд Релей Р. (R. J. Lord Rayleigh) 161, 335, 536, 543, 549
Рено Ж. (J. Regnauld) 336
Робинсон Р. (R. Robinson) 525
Розебом Г. (H. W. B. Roozeboom) 518, 543, 544, 552, 553, 555
Роуланд Г. А. (H. A. Rowland) 536
Румфорд Б. (B. Rumford) 539, 550
Русанов А. И. 523, 524, 558
Рэндалл М. 511
Рэнкин В. (W. J. Rankine) 10, 11, 18, 58, 156, 535
Рюдорф Ф. (F. Rüdorff) 138
Рюльман Х. М. (Ch. M. Rühlmann) 337
Рюэль Д. (D. Ruelle) 564

Сале Г. (G. Salet) 177
Самойлович А. Г. 520
Седов Л. И. 520
Семенов Н. Н. 519
Семенченко В. К. 518, 525
Сент-Клер Девилль Г. (H. Saint-Claire Deville) 177—181, 337, 338
Серре 534
Сильвестер Дж. (J. J. Sylvester) 536, 545, 573
Синай Я. Г. 567
Синг Дж. Л. (J. L. Synge) 560
Скофилд П. (P. Schofield) 564
Слоун 541
Слэтер Дж. (J. K. Slater) 546
Смирнов В. И. 524
Стенли Г. (H. E. Stanley) 570
Стерн 522
Стилтьес Т. (T. J. Stieltijes) 530
Стокс Р. 525
Стокс Дж. (J. H. Stokes) 536
Сторонкин А. В. 517
Сэлмон Г. (G. Salmon) 209

Тейлор Б. (B. Taylor) 424
Тейт П. Дж. (P. G. Tait) 10, 58, 205, 213, 538, 572
Тиндаль Дж. (J. Tyndall) 536
Толмен Р. (R. Tolman) 513, 522
Томсон В. (лорд Кельвин) (W. Thomson) 54, 205, 213, 270, 509, 512, 534, 536, 543, 548, 549, 560
Томсон Дж. Дж. (J. Thomson) 40, 51, 54, 119, 199, 535, 543, 545, 549
Трайбус М. 566
Троост Л. (L. Troost) 177—181
Троубридж 539
Тябликов С. В. 568

Уатт Дж. (J. Watt) 19, 535
Уиллер Л. (L. P. Wheeler) 540, 544
Уленбек Дж. (G. E. Uhlenbeck) 527
Ульрих Г. (H. Ulrich) 513, 520
Умов Н. А. 545
Урселл Г. (H. D. Ursell) 563

Фавр П. А. (P. A. Favre) 339—341, 349
Фалькенгаген Г. 525
Фарадей М. (M. Faraday) 316
Фаулер Р. (R. H. Fowler) 522
Фейнман Р. (R. P. Feynman) 563
Ферми Э. (E. Fermi) 527, 562
Физо А. (Fizeau) 545
Филиппс 549
Финдлей А. 517
Фишер М. (M. E. Fisher) 570
Фольмер О. (O. Volmer) 523
Форд Дж. (G. W. Ford) 527
Франкфурт У. И. 533, 547, 550, 560

Френель А. (A. J. Fresnel) 534, 541
Френк А. М. 533, 547, 560
Френкель Я. И. 522
Фримен А. 537, 545
Фрумкин А. Н. 522, 525
Фуко Ж. (J. B. L. Foucault) 548

Халмош П. (P. R. Halmos) 567
Харнед Г. (H. S. Harned) 513, 525
Хевисайд О. (O. Heaviside) 545
Хенигман Б. 525
Хилл 522
Хилл Т. (T. L. Hill) 526, 570
Хилтон Х. 524
Хинчин А. Я. 568
Хокинг С. В. 513
Хопф Э. (E. Hopf) 566, 567
Хорстман 541, 542
Хуан Кунь (Kun Huang) 563
Хуанг Керзон (Kerson Huang) 526
Хувер У. (W. G. Hoover) 564
Хюккель Э. (E. Hückel) 523, 563

Цермело Э. (E. Zermelo) 527
Цойнер Г. (G. Zeuner) 17

Чайковский 522
Чернов А. Н. 525

Шаль 534
Шарль Ж. 488
Шейндлин А. Е. 525
Ширков Д. В. 571
Шмидт Э. (E. Schmidt) 530
Шотки В. (W. Schottky) 513, 520
Шредингер Э. (E. Schrödinger) 520
Шрейнемейкерс Ф. (F. A. H. Schreinemakers) 513, 518, 543

Эйлер Л. (L. Euler) 516
Эйнштейн А. (A. Einstein) 526, 527, 562, 563
Эндрьюс Т. (T. Andrews) 37, 44, 51, 132, 535, 536, 537
Эндрюс Д. (D. H. Andrews) 513, 519
Эпштейн П. (P. S. Epstein) 513, 525
Эренфест П. (P. Ehrenfest) 527, 531, 549, 566
Эренфест Т. (T. Ehrenfest) 527, 531, 566
Эттинген 548

Якоби К. Г. Я. (C. G. J. Jacobi) 352, 534
Янг (C. N. Yang) 571

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции 7

I. ТЕРМОДИНАМИКА

Графические методы в термодинамике жидкостей 9

Метод геометрического представления термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей 40

О равновесии гетерогенных веществ 61

Критерии равновесия и устойчивости 61

Условия равновесия соприкасающихся гетерогенных масс без учета сил тяготения, электрических сил, изменения формы твердых тел и поверхностного натяжения 67

Определение и свойства фундаментальных уравнений 90

Потенциалы 97

О сосуществующих фазах вещества 100

Внутренняя устойчивость гомогенных жидкостей, следующая из фундаментальных уравнений 104

Геометрические иллюстрации 118

Критические фазы 132

О значениях потенциалов, когда количество одного из компонентов очень мало 137

О некоторых вопросах, относящихся к молекулярному строению тел 140

Условия равновесия гетерогенных масс под действием силы тяжести . . . 146

Фундаментальные уравнения идеальных газов и газовых смесей 152

Условия внутреннего и внешнего равновесия твердых тел, находящихся в контакте с жидкостями, по отношению ко всем возможным состояниям деформации твердых тел 186

Фундаментальные уравнения для твердых тел 203

Влияние поверхностей разрыва на равновесие гетерогенных масс. Теория капиллярности 219

Изменение условий равновесия при учете электродвижущей силы. Теория идеального электрохимического прибора 327

Содержание 345

II. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

Основные принципы статистической механики, разработанные со специальным применением к рациональному обоснованию термодинамики 350

Предисловие 350

Глава I. Основные понятия. Принцип сохранения фазового объема 354

Глава II. Применение принципа сохранения фазового объема к теории ошибок 366

Глава III. Применение принципа сохранения фазового объема к интегрированию дифференциальных уравнений движения 370

Глава IV. О распределении по фазам, называемом каноническим, для которого показатель вероятности является линейной функцией энергии . . . 374
Глава V. Средние значения в каноническом ансамбле систем 384
Глава VI. Объем в пространстве конфигураций и объем в пространстве скоростей 393
Глава VII. Дальнейшее изучение средних в каноническом ансамбле систем 401
Глава VIII. О некоторых важных функциях, зависящих от энергии системы 416
Глава IX. Функция φ и каноническое распределение 426
Глава X. О распределении по фазам, называемом микроканоническим, при котором все системы обладают одинаковой энергией 437
Глава XI. Экстремальные свойства различных распределений по фазам 448
Глава XII. О движении систем и ансамблей систем в течение больших промежутков времени 455
Глава XIII. Влияние различных процессов на ансамбль систем 464
Глава XIV. Исследование термодинамических аналогий 473
Глава XV. Системы, состоящие из молекул. 488
Оглавление 504

III. ПРИЛОЖЕНИЯ

Комментарии 509
Джозайя Виллард Гиббс. Биографический очерк. *У. И. Франкфурт* 533
Научное творчество Дж. Гиббса. *Д. Н. Зубарев* 550
Библиография 574
Указатель имен 579

Джозайя Виллард Гиббс

Термодинамика. Статистическая механика

Утверждено к печати Редакционной коллегией серии «Классики науки»

Редактор М В Сергеев Редактор издательства Э С. Павлинова
Художественный редактор Н Н. Власик. Технический редактор Т. Д. Панасюк
Корректоры Р. З. Землянская, И. А. Талалай

ИБ № 24191

Сдано в набор 13.11.81. Подписано к печати 10.09 82. Формат 70×90¹/₁₆ Бумага книжно-журнальная
Гарнитура обыкновенная Печать высокая. Усл печ л. 42,8 Усл кр. отт. 44,3.
Уч.-изд. л. 44,2 Тираж 7800 экз. Тип. зак. 1339. Цена 3 р. 20 к.

Издательство «Наука» 117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул , 90
2-я типография издательства «Наука», 121099, Москва, Г-99, Шубинский пер , 10

ДЖ.В.ГИББС

ТЕРМО-
ДИНАМИКА
·
СТАТИСТИ-
ЧЕСКАЯ
МЕХАНИКА



3 р. 20 к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»